

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE MATRIZES CARBONÁCEAS
DERIVADAS DE CASCA DE ARROZ E CMK-3 PARA
BATERIAS DE LÍTIO-ENXOFRE: CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÃO EM COIN CELLS.**

Thamara Machado de Oliveira Ruellas*

Tese apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do título de DOUTOR(A) EM
CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA.

Orientadora: Dra. Elaine Cristina Paris
Coorientador: Dr. Marco Agostini

*** bolsista (CAPES/CAPES-PrInt)**

São Carlos - SP
2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Thamara Machado de Oliveira Ruellas, realizada em 16/12/2024.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Elaine Cristina Paris (EMBRAPA)

Prof. Dr. Simone Quaranta (CNR)

Profa. Dra. Miryam Rincon Joya (UNAL)

Prof. Dr. Luís Fernando da Silva (UFSCar)

Prof. Dr. Ely Dannier Valbuena Niño (ULOYOLA)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus e aos meus pais, Aluísio e Sandra, por me ensinarem que a sabedoria, em todas as suas formas, é a virtude mais difícil de adquirir e a mais gratificante da vida. O amor de vocês e o apoio à minha formação vão além do que eu possa expressar em palavras.

À minha orientadora, Dra. Elaine Cristina Paris, sou grata pelo acompanhamento e orientação ao longo do doutorado. Sua contribuição foi uma parte importante desta jornada, e agradeço pela supervisão e pelas oportunidades concedidas.

Ao meu coorientador, Dr. Marco Agostini, e ao meu supervisor na Itália, Dr. Sergio Brutti, agradeço não apenas pela acolhida nos laboratórios, mas principalmente por me guiarem com generosidade e empenho. A responsabilidade e a dedicação de vocês vão além de simplesmente ensinar: é um comprometimento com a formação humana.

Agradeço aos professores e colegas do grupo ENAM/TOM da Sapienza Universidade de Roma, aos colegas da Universidade Federal de São Carlos e aos membros do grupo de pesquisa da Embrapa Instrumentação pelo apoio laboratorial e pelo estímulo intelectual. Minha gratidão também se estende aos meus ex-orientadores e ex-professores, cujas colaborações foram essenciais para enriquecer minha formação e esta pesquisa.

Agradeço ao meu marido, Eduardo, e à minha cachorrinha, Fúria. Vocês são a luz dos meus dias, minha família, meu apoio e felicidade. Também agradeço à minha irmã, Tamiris, aos meus sobrinhos e cunhado, Beatriz, Lucas e Eloísio, pelo zelo sincero. Obrigada por nunca duvidarem de mim, mesmo quando meu coração estava cheio de dúvidas.

Aos meus amigos queridos da Itália, que deixaram de ser apenas colegas de universidade e se tornaram parte da minha vida, agradeço por todo o apoio e carinho — além de café e comida — incondicionais. Carrego vocês com muito amor nesta trajetória, que não seria a mesma sem a presença de cada um. Em especial, agradeço à Maria, Valeria, Diana e Matteo, meus companheiros de todos os dias, e a Giuliana, Jorge, Cioffi, Gentile, Leonardo, Gabrielle, Arcangelo e Angelica. Obrigada por tornarem as jornadas mais leves e divertidas.

Aos meus amigos que sempre fizeram e fazem diferença na minha vida, especialmente Bianca, Gustavo, Letícia e Yasmin, pela presença desde a época da engenharia química. Aos amigos de São Carlos, pela companhia e amizade, sobretudo Caio, Letícia e Família, Lilian, Tainara e João.

Agradeço também àqueles que já se foram, que torciam irrevogavelmente por mim, e aos amigos que não mencionei, que talvez não estejam diretamente em minha mente agora, mas que estarão sempre em meu coração e trajetória.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos, à Universidade Sapienza de Roma, à Embrapa Instrumentação e à CAPES pelas bolsas nacional e internacional

concedidas (Processos números 88887.597442/2021-00 e 88887.717227/2022-00). Sem o apoio financeiro e técnico dessas instituições, este trabalho não seria possível.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

A todos, minha sincera gratidão.

LISTA DE ABREVIATURAS

ACS – Nível de pureza de reagentes químicos que atende aos padrões estabelecidos pela American Chemical Society (ACS)

ATR – Reflectância Total Atenuada (*Attenuated Total Reflectance*)

BBOT – 2,5-Bis(5-terc-butil-benzoxazol-2-il)tiofeno (padrão de calibração usado em análises CHNS)

BET – Método Brunauer-Emmett-Teller (Método para determinação de área de superfície específica de materiais por fisissorção de gás)

BJH – Método Barrett-Joyner-Halenda (Método para determinação do volume e distribuição de tamanho de poros por fisissorção de gás)

CHNS – Análise elementar de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre (*Carbon-Hydrogen-Nitrogen-Sulfur*)

CMK-3 – Carbono mesoporoso ordenado

CMK-3/S – Compósito de carbono CMK-3 com enxofre infiltrado

CMK-3_SiO₂ – CMK-3 com alto teor de sílica

CNTs – Nanotubos de Carbono (*Carbon Nanotubes*)

C-Raman – Software Excel/Macro para ajuste de espectros Raman de matrizes carbonáceas.

CV – Voltametria cíclica (*Cyclic Voltammetry*)

C-WAXS – Software Excel/Macro utilizado para a determinação de parâmetros estruturais de matrizes carbonáceas.

DFT – Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*)

DME – Dimetoxietano

DOL – 1,3-Dioxolano

DRS – Espectroscopia de Reflectância Difusa (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*)

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial (*Differential Scanning Calorimetry*)

dTG – Derivada Termogravimétrica

EDS – Espectroscopia por Dispersão de Energia (*Energy Dispersive Spectroscopy*)

FE-SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*)

FT-IR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

FWHM – Largura total à meia altura de um pico espectral (*Full Width at Half Maximum*)

GC – Cromatografia Gasosa (*Gas Chromatography*)

GCPL – Ciclagem Galvanostática com Limitação de Potencial (*Galvanostatic Cycling with Potential Limitation*)

GF – Fibra de Vidro (*Glass Fiber*)

LA-XRD – Difração de Raios-X de Baixo Ângulo (*Low-Angle X-Ray Diffraction*)

Li-ion – Bateria de íon-lítio

LiTFSI – Bis(trifluorometanosulfonil)imida de lítio

LSB – Bateria de Lítio-Enxofre (*Lithium-Sulfur Battery*)

MOF – Estruturas Metal-orgânicas (*Metal-Organic Frameworks*)

NMP – N-Metil-2-pirrolidona

OAN – Oxalato Amoniacal de Nióbio

PE – Polietileno

PEG-PPG-PEG – Polietilenoglicol – bloco – polipropilenoglicol – bloco – polietilenoglicol (Copolímero tribloco)

PP – Polipropileno

PTFE – Politetrafluoretileno

PVA – Álcool Polivinílico (*Polyvinyl Alcohol*)

PVDF – Polifluoreto de Vinilideno

RHC – Carbono derivado da casca de arroz (*Rice Husk-derived Carbon*)

RHC/S – Compósito de carbono RHC com enxofre infiltrado

SBA-15 – Sílica mesoporosa utilizada como precursora na síntese do CMK-3

SEI – Interface de Eletrólito Sólido (*Solid Electrolyte Interphase*)

SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura (*Scanning Electron Microscopy*)

TCD – Thermal Conductivity Detector (*Detector de Condutividade Térmica*)

TEOS – Tetraetilortossilicato

TGA – Análise Termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis*)

XRD – Difração de Raios-X (*X-Ray Diffraction*)

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 – Reagentes utilizados (Do autor).....	21
TABELA 4.2 – Parâmetros chave que podem ser obtidos a partir do C-WAXS (Do autor).....	40
TABELA 4.3 – Frequências vibracionais calculadas pela Abordagem de Anéis Embutidos para um carbono amorfo grafitico, em cm^{-1} (DENNISON e DOYLE, 1997).....	52
TABELA 5.1 – Resumo dos dados de ajuste de XRD obtidos pelo C-WAXS (Do autor).....	85
TABELA 5.2 – Resumo dos dados de espectroscopia Raman para amostras de CMK-3_SiO ₂ , CMK-3 e RHC, incluindo métricas de desordem e estatística de anéis (Do autor).....	89
TABELA 5.3 – Áreas Superficiais para a análise BET <i>single-point</i> (Do autor). 91	
TABELA 5.4 – Áreas superficiais BET, volume e diâmetro de poros BJH para a análise <i>multiple-point</i> , juntamente com a massa máxima teórica de enxofre para as amostras (Do autor).....	92
TABELA 5.5 – Reações eletroquímicas nas LSBs correlacionadas aos eventos das amostras RHC e CMK-3 (Do autor).	140

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – Representações (a) de uma bateria Li-S e (b) do perfil de voltagem típico das LSBs, indicando as diferentes espécies de enxofre intermediárias envolvidas durante os processos de descarga e carga (ZHOU et al., 2021).	5
FIGURA 3.2 – Esquema dos princípios de funcionamento das LSBs e do efeito <i>shuttle</i> dos polissulfetos de lítio (PAN et al., 2023).	7
FIGURA 3.3 – Ilustração esquemática das LSBs com separadores de (a) polipropileno e (b) fibra de vidro (ZHU et al., 2016).	9
FIGURA 3.4 – Imagens esquemáticas de diferentes compósitos de enxofre-carbono do tipo (a) microporoso, (b) mesoporoso, (c) mesoporoso altamente ordenado e de (d) porosidade hierárquica (LI et al., 2015c).	13
FIGURA 3.5 – (a) Mistura inicial de CMK-3 e enxofre elementar antes da infiltração, e (b) CMK-3/S infiltrado a 155 °C, mostrando o desaparecimento da massa de enxofre (JI et al., 2009).	14
FIGURA 3.6 – (a) Configurações geométricas otimizadas do óxido de nióbio na forma pura ($\text{T-Nb}_2\text{O}_5$) e com defeitos de oxigênio ($\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$), com suas respectivas energias de adsorção teóricas do polissulfeto de lítio (Li_2S_6 , LPS), e (b) imagem ilustrativa da conversão dos polissulfetos em <i>nanoclusters</i> de $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ (LUO et al., 2020).	18
FIGURA 4.1 – Esquema ilustrativo do processo de síntese do carbono duro da casca de arroz (Do autor).	24
FIGURA 4.2 – Esquema ilustrativo do processo de síntese em duas etapas do carbono mesoporoso CMK-3 utilizando SBA-15 como precursor (Do autor)...	25
FIGURA 4.3 – Autoclave utilizada nos ensaios de infiltração de enxofre em matriz carbonácea. Temperatura e pressão máximas de operação de 250°C e 1800 psig ($\approx 122,48$ atm) (PARR®, 2024).	27
FIGURA 4.4 – Esquema ilustrativo do processo de eletrofiação utilizado (Do autor).	29
FIGURA 4.5 – Esquema de obtenção dos eletrodos em folha de alumínio: (a) antes e (b) depois da deposição da suspensão (Do autor).	30
FIGURA 4.6 – Esquema do sistema de secagem a vácuo Büchi® com controle de temperatura para os componentes das baterias (Do autor).	31
FIGURA 4.7 – Esquema de montagem das LSBs do tipo <i>coin cells</i> (Do autor).	32

FIGURA 4.8 – Esquema ilustrativo dos planos de grafeno, com indicação dos parâmetros estruturais obtidos pelo ajuste C-WAXS (Do autor).	40
FIGURA 4.9 – Diagrama dos processos de espalhamento Rayleigh e Raman (Do autor). Baseada em dados de (SMITH e DENT, 2019).	44
FIGURA 4.10 – Comparação dos espectros Raman de diferentes materiais. Adaptado de (TUINSTRA e KOENIG, 1970), com as bandas D e G indicadas.	46
FIGURA 4.11 – Representação gráfica dos movimentos de carbono associados às bandas G e D (Do autor). Baseada em dados de (FERRARI e ROBERTSON, 2000).	47
FIGURA 4.12 – Perfil gráfico de ID/IG em função de LD , com demarcação dos estágios de desordem. Adaptado de (CANÇADO et al., 2011).	50
FIGURA 4.13 – Modelo estrutural para a abordagem de anéis embutidos em um material amorfo 2D com composição monoatômica (Do autor). Baseada em dados de (DENNISON e DOYLE, 1997).	51
FIGURA 4.14 – Classificação IUPAC das isotermas de fisissorção (THOMMES et al., 2015).	57
FIGURA 4.15 – Classificação IUPAC dos <i>loops</i> de histerese (THOMMES et al., 2015).	58
FIGURA 4.16 – Representação gráfica dos modos vibracionais de estiramento simétrico e assimétrico (Do autor).	65
FIGURA 4.17 – Representação gráfica dos modos vibracionais de deformações (Do autor).	65
FIGURA 5.1 – Análises termogravimétricas para a avaliação de teor de sílica nas matrizes carbonáceas de (a) CMK-3 em diferentes procedimentos de lavagem em atmosfera N_2/O_2 e (b) cascas de arroz em atmosfera de N_2 (Do autor).	77
FIGURA 5.2 – Confirmação da estrutura mesoporosa dos materiais através dos perfis de LA-XRD dos materiais SBA-15 e CMK-3, com os gráficos de correção da linha de base para ambas as análises: (a) síntese do CMK-3_ SiO_2 (alto teor de sílica) e (b) síntese do CMK-3 puro (baixo teor de sílica) (Do autor).	81
FIGURA 5.3 – Difrátograma das amostras de (a) CMK-3_ SiO_2 e SBA-15, e gráficos de ajuste usando a ferramenta C-WAXS (Excel/Macro) para as amostras (b) CMK-3_ SiO_2 , (c) CMK-3 e (d) RHC (Do autor).	84

FIGURA 5.4 – Análise do espectro Raman das amostras (a) CMK-3_SiO ₂ , (b) CMK-3 e (c) RHC, com os ajustes C-Raman (esquerda) e Gaussiano-Laurentziano com devolução de bandas (direita) (Do autor).....	88
FIGURA 5.5 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (esquerda) para as amostras (a) CMK-3 e (b) RHC, com seus respectivos ajustes BET (direita) (Do autor).	94
FIGURA 5.6 – Análises da amostra CMK-3_SiO ₂ : (a) morfologia por FE-SEM, (b) distribuição de tamanho de partículas por histograma e (c) composição química por EDS (Do autor).	96
FIGURA 5.8 – Análises da amostra RHC: (a) morfologia por SEM, (b) distribuição de tamanho de partículas por histograma, (c) morfologia por FE-SEM e (d) composição química por EDS (Do autor).....	100
FIGURA 5.9 – Gráficos de (a) viscosidade em função da taxa de cisalhamento e (b) tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para a solução polimérica precursora das fibras de Nb ₂ O ₅ (Do autor).....	102
FIGURA 5.10 – Imagens FE-SEM das nanofibras poliméricas para as composições: (a) OAN_6%, (b) OAN_8%, (c) OAN_10% e (d) OAN_12%; (e) histograma de distribuição de diâmetros das fibras poliméricas para a composição OAN_12% (Do autor).	103
FIGURA 5.11 – Análise térmica (TGA, dTG e DSC) da fibra polimérica precursora (Do autor).	104
FIGURA 5.12 – Imagens FE-SEM das nanofibras cerâmicas para as composições: (a) Nb_OAN_6%, (b) Nb_OAN_8%, (c) Nb_OAN_10% e (d) Nb_OAN_12%; (e) histograma de distribuição de diâmetros das fibras cerâmicas para a composição Nb_OAN_12% (Do autor).....	106
FIGURA 5.13 – (a) Difratoograma de raios-X para a amostra Nb_OAN_12%; (b) Estrutura cristalina obtida em VESTA que melhor se correlaciona com o difratograma da amostra (Do autor).	107
FIGURA 5.14 – Espectros FT-IR da fibra polimérica precursora OAN_12% e da fibra cerâmica Nb_OAN_12% (Do autor).	108
FIGURA 5.15 – (a) Espectro de reflectância difusa da amostra de Nb ₂ O ₅ ; (b) Gráfico de Tauc para determinação do <i>band gap</i> indireto; (c) Gráfico de Tauc para determinação do <i>band gap</i> direto (Do autor).	110
FIGURA 5.16 – Análise do teor de enxofre na matriz CMK-3_SiO ₂ (a) pós eliminação, com pesagem inicial em balança analítica; (b) pós eliminação, com pesagem revisada incorporando médias de duplicatas; (c) pós eliminação, com	

análise elementar corroborativa com médias de duplicatas; e (d) pós infiltração: análise de XRD corroborativa com a primeira análise de peso em balança analítica (Do autor). 112

FIGURA 5.17 – Avaliação do teor de enxofre na amostra de CMK-3: (a) curvas de TGA para amostras com infiltração de enxofre em várias temperaturas; (b) curvas de TGA após a remoção do enxofre superficial; (c) níveis de enxofre restantes após a eliminação em temperaturas variadas; (d) difratogramas pós-infiltração; e (e) difratogramas pós-eliminação em diferentes temperaturas (Do autor)..... 114

FIGURA 5.18 – Análises térmica e estrutural da amostra RHC: (a) curvas termogravimétricas e (b) difratogramas após infiltração a 165 °C e após a eliminação do enxofre (Do autor). 116

FIGURA 5.19 – Espectros FT-IR de: (a) sílica mesoporosa SBA-15; (b) RHC; (c) CMK-3 após infiltração de enxofre; e (d) CMK-3 após remoção do enxofre superficial (Do autor). 118

FIGURA 5.20. Desempenho galvanostático de (a) amostras de CMK-3 pós-infiltração a 155 °C e 165 °C, mostrando perfis de voltagem vs. capacidade específica para as amostras infiltradas a (b) 155 °C e a (c) 165 °C (Do autor).121

FIGURA 5.21 – Desempenho galvanostático de amostras de CMK-3 pós-infiltração a 165 °C, utilizando vários separadores: (a) fibra de vidro Whatman; (b) Celgard 2400; (c) Celgard 3501; (d) Celgard 2320; e (e) Celgard 2500. A figura também inclui gráficos que mostram o comportamento da voltagem pela capacidade específica para cada separador (coluna da direita) (Do autor)..... 124

FIGURA 5.22 – Avaliação galvanostática de (a) amostras de RHC pós-infiltração a 165 °C, comparando o desempenho com dois separadores distintos. Os perfis de voltagem por capacidade específica para os separadores (b) Celgard 2400 e (c) Whatman também são apresentados (Do autor). 125

FIGURA 5.23 – Comparação do desempenho galvanostático de (a) amostras de RHC pós-infiltração a 165°C, avaliando diferentes volumes de eletrólito. Estão incluídos os perfis de voltagem vs. capacidade específica para os volumes de eletrólito estudados de (a) 50 µL e (b) 100 µL (Do autor)..... 127

FIGURA 5.24 – (a) Avaliação da variação do volume de eletrólito ($20 + v$ µL) em amostras de CMK-3, com duas repetições (colunas da esquerda para a primeira duplicata e da direita para a segunda duplicata). Perfis de voltagem vs. capacidade específica são apresentados para volumes de eletrólito de (b) $20+10$ µL, (c) $20+20$ µL e (d) $20+30$ µL (Do autor)..... 130

FIGURA 5.25 – Análise de (a) variações de volume de eletrólito ($20 + v$) μL em CMK-3 usando Celgard 2400, exibindo voltagem vs. capacidade específica para configurações de (b) $20+10 \mu\text{L}$, (c) $20+20 \mu\text{L}$ e (d) $20+30 \mu\text{L}$ (Do autor)..... 131

FIGURA 5.26 – Desempenhos galvanostáticos pós otimização para as amostras (a) RHC e (b) CMK-3. O gráfico de voltagem por capacidade específica é mostrado para (c) RHC (primeira duplicata) e (e) RHC (segunda duplicata), bem como para (d) CMK-3 (primeira duplicata) e (f) CMK-3 (segunda duplicata) (Do autor)..... 133

FIGURA 5.27 – Desempenhos galvanostáticos de (a) amostras CMK-3 *self-standing*, juntamente com gráficos de voltagem por capacidade específica (b) sem e (c) com o coletor de grafite. A figura também inclui dados de ciclos adicionais para a (d) amostra com o coletor de grafite, (e) e seu gráfico de voltagem (Do autor)..... 135

FIGURA 5.28 – Avaliações galvanostáticas de *coincells* RHC/S após a adição de nanofibras de (a) Nb_2O_5 como aditivos na forma de coating no topo dos eletrodos finalizados. Os dados de voltagem por capacidade específica para as amostras são mostrados nas figuras (b) e (c), respectivamente (Do autor). 137

FIGURA 5.29 – Curvas de voltametria cíclica para as amostras de (a) CMK-3 e (b) RHC, mostrando os picos de oxidação e redução correspondentes às reações eletroquímicas do sistema lítio-enxofre (Do autor). 139

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE MATRIZES CARBONÁCEAS DERIVADAS DE CASCA DE ARROZ E CMK-3 PARA BATERIAS DE LÍTIO-ENXOFRE: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM COIN CELLS. As baterias de lítio-enxofre (LSBs) apresentam-se como uma alternativa promissora para o armazenamento de energia, sendo revisitadas internacionalmente devido à alta densidade energética teórica e ao custo reduzido do enxofre. No entanto, ainda enfrentam desafios, como a baixa condutividade elétrica do enxofre, o efeito *shuttle* causado pelos polissulfetos solúveis e a expansão volumétrica durante os ciclos, que podem comprometer o desempenho e a vida útil das LSBs. Nesta tese, foram desenvolvidos e caracterizados materiais carbonáceos de primeira e segunda geração, derivados da casca de arroz (RHC) e do carbono mesoporoso (CMK-3), respectivamente, com foco em sua aplicação como materiais catódicos em LSBs. Para o desenvolvimento do CMK-3, foi empregado o SBA-15 como molde mesoporoso, seguido por um protocolo de lavagem otimizado que garantiu a remoção eficiente da sílica residual, resultando em uma matriz carbonácea com alta área de superfície e porosidade adequada à infiltração de enxofre. Em estudos de infiltração, observou-se que a presença de sílica altera a temperatura ótima de infiltração, sendo 155 °C para o CMK-3 com baixo teor de sílica e 165 °C para o CMK-3 com alto teor de sílica (CMK-3-SiO₂) e para o RHC. As caracterizações eletroquímicas mostraram que o CMK-3 com baixo teor de sílica alcançou uma capacidade específica média de até 771 mAh/g no primeiro ciclo, com retenção de cerca de 75% da capacidade após 150 ciclos a C/10. Por outro lado, o RHC, mesmo sem tratamentos adicionais para remoção da sílica, apresentou estabilidade ciclável significativa, mantendo capacidades médias próximas a 500 mAh/g ao longo dos ciclos. A adição de nanofibras de Nb₂O₅ como revestimento nos eletrodos de RHC/S promoveu uma estabilização mais rápida da capacidade específica e manteve a estabilidade de forma pronunciada ao longo de 150 ciclos. A otimização dos parâmetros de montagem das células, incluindo a seleção do separador de fibra de vidro Whatman e a distribuição adequada do eletrólito, foi essencial para melhorar o desempenho eletroquímico. Os resultados obtidos mostram o potencial dos materiais desenvolvidos para aplicações em baterias de lítio-enxofre e oferecem novas perspectivas sobre os mecanismos envolvidos, abrindo possibilidades para futuras pesquisas e inovações tecnológicas na área.

Palavras-chave: Baterias de lítio-enxofre (LSBs); Matrizes carbônicas; Materiais catódicos; Infiltração de enxofre; Efeito *shuttle*; Capacidade ciclável.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF CARBONACEOUS MATRICES DERIVED FROM RICE HUSK AND CMK-3 FOR LITHIUM-SULFUR BATTERIES: CHARACTERIZATION AND APPLICATION IN COIN CELLS. Lithium-sulfur batteries (LSBs) emerge as a promising alternative for energy storage, gaining renewed international interest due to their high theoretical energy density and the low cost of sulfur. However, they still face challenges, such as sulfur's low electrical conductivity, the shuttle effect caused by soluble polysulfides, and volumetric expansion during cycling, which can compromise performance and lifespan. In this thesis, first- and second-generation carbonaceous materials derived from rice husk (RHC) and mesoporous carbon (CMK-3), respectively, were developed and characterized, focusing on their application as cathode materials in LSBs. For the development of CMK-3, SBA-15 was used as a mesoporous template, followed by an optimized washing protocol that ensured efficient removal of residual silica, resulting in a carbonaceous matrix with high surface area and suitable porosity for sulfur infiltration. Sulfur infiltration studies showed that silica content influences the optimal infiltration temperature, which is 155 °C for CMK-3 with low silica content and 165 °C for both CMK-3 with high silica content (CMK-3-SiO₂) and RHC. Electrochemical characterization demonstrated that CMK-3 with low silica content achieved a specific capacity of up to 771 mAh/g, with a capacity retention of around 75% after 150 cycles at C/10. In contrast, RHC, even without additional treatments for silica removal, exhibited significant cycle stability, maintaining a capacity close to 500 mAh/g over prolonged cycling. The addition of Nb₂O₅ nanofibers as a coating on RHC/S electrodes promoted faster stabilization of specific capacity and sustained stability over 150 cycles. Optimizing cell assembly parameters, including the selection of a Whatman glass fiber separator and proper electrolyte distribution, was essential for enhancing electrochemical performance. The results obtained demonstrate the potential of the developed materials for applications in lithium-sulfur batteries and provide new insights into the underlying mechanisms, paving the way for future research and technological innovations in the field.

Keywords: Lithium-sulfur batteries (LSBs); Carbonaceous matrices; Cathode materials; Sulfur infiltration; Shuttle effect; Cycle stability.

SUMÁRIO

1	Introdução.....	1
2	Objetivos	3
2.1	Objetivo Geral	3
2.2	Objetivos Específicos	3
3	Revisão Bibliográfica	4
3.1	Baterias de Lítio-Enxofre (LSBs).....	4
3.2	Separadores e Eletrólitos nas LSBs.....	8
3.3	Matrizes Carbonáceas em LSBs.....	12
3.4	Óxido de Nióbio e LSBs.....	16
3.5	Perspectivas Bibliográficas Finais e Justificativa	19
4	Materiais e Métodos.....	21
4.1	Materiais	21
4.1.1	Preparação do Eletrólito.....	22
4.1.2	Separadores	22
4.2	Síntese das Matrizes Carbonáceas.....	23
4.2.1	Síntese de Carbono de Casca de Arroz (RHC)	24
4.2.2	Síntese de Carbono Mesoporoso (CMK-3).....	24
4.3	Compósitos C-S: Metodologia de Infiltração de Enxofre nas Matrizes Carbonáceas	26
4.4	Produção de Nanofibras Eletrofiadas de Nb ₂ O ₅	28
4.5	Montagem das <i>Coin Cells</i>	29
4.6	Caracterização dos Materiais.....	32
4.6.1	Difração de Raios-X (XRD)	32
4.6.2	Espectroscopia Raman	43
4.6.3	Análise de Área de Superfície por Fisissorção de Nitrogênio (Método BET)	54
4.6.4	Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	59
4.6.5	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FE-SEM) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)	62

4.6.6	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	64
4.6.7	Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) e Determinação da Largura de Banda Proibida (Band Gap).....	67
4.6.8	Análise Reológica por Reometria Rotacional.....	69
4.6.9	Análise Elementar CHNS	70
4.7	Caracterização Eletroquímica das <i>Coin Cells</i>	71
4.7.1	Ciclagem Galvanostática com Limitação de Potencial (GCPL).....	72
4.7.2	Voltametria cíclica (CV)	74
5	Resultados e Discussão	77
5.1	Caracterização das Matrizes Carbonáceas	77
5.1.1	Teor de Sílica.....	77
5.1.2	Confirmação de Estrutura Mesoporosa Ordenada	80
5.1.3	Caracterização Estrutural: Amostras Carbonáceas e C-WAXS	83
5.1.4	Caracterização Estrutural: Amostras Carbonáceas e C-Raman	86
5.1.5	Área de Superfície.....	90
5.1.6	Análise Morfológica e Composicional	95
5.2	Caracterizações das Nanofibras de Nb ₂ O ₅	101
5.2.1	Caracterização das Fibras Poliméricas.....	101
5.2.2	Caracterização das Fibras Cerâmicas.....	105
5.3	Estudo da Infiltração de Enxofre nas Matrizes Carbonáceas.....	111
5.3.1	Infiltração em Matriz de CMK-3 com Alto Teor de Sílica (CMK-3_SiO ₂).....	111
5.3.2	Infiltração em Matriz de CMK-3 com Baixo Teor de Sílica (CMK-3).	113
5.4	Análises Complementares das Matrizes Carbonáceas e Sílica Mesoporosa	117
5.5	Caracterizações Eletroquímicas.....	120
5.5.1	Temperatura de Infiltração de Enxofre	120
5.5.2	Separadores: Celgard® 2400 e Whatman GF	122
5.5.3	Eletrólito: Volume e Distribuição.....	126
5.5.4	Desempenho em Condições Otimizadas.....	132
5.5.5	Desempenho das Nanofibras como Aditivos em LSBs	136

5.5.6	Voltametria Cíclica: RHC e CMK-3	139
6	Conclusões.....	142
7	Sugestões para Futuros Trabalhos	143
8	Referências.....	144

1 Introdução

A crescente demanda por fontes de energia sustentáveis e de alta eficiência impulsionou a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias de armazenamento de energia eletroquímica. Nesse contexto, as baterias de lítio-enxofre (LSBs, *Lithium-Sulfur Batteries*) emergem como uma alternativa promissora às baterias de íon-lítio convencionais, devido à sua alta densidade energética teórica (aproximadamente 2.600 Wh/kg) e ao uso de enxofre como material ativo do cátodo, sendo ele um elemento abundante, de baixo custo e ambientalmente amigável (BRUCE et al., 2011; GICHA et al., 2024; LECKIE et al., 2024; MANTHIRAM et al., 2013).

Apesar de seu potencial, as LSBs enfrentam desafios significativos que limitam sua aplicação prática. Entre os principais obstáculos estão a baixa condutividade elétrica do enxofre e dos produtos de descarga (Li_2S e Li_2S_2), a dissolução e migração de polissulfetos de lítio no eletrólito, que é conhecido como efeito *shuttle*, e a expansão volumétrica durante os ciclos de carga e descarga, que comprometem a estabilidade e a vida útil da bateria (JI e NAZAR, 2010; SEH et al., 2016). Esses problemas resultam em baixa eficiência coulômbica, perda de capacidade ao longo dos ciclos e riscos à segurança devido à formação de dendritos de lítio no ânodo (MANTHIRAM et al., 2014; WANG et al., 2020a).

Para superar essas limitações, diversas estratégias têm sido exploradas, destacando-se o desenvolvimento de matrizes carbonáceas porosas que atuam como hospedeiras do enxofre. Essas matrizes não apenas melhoram a condutividade elétrica do cátodo, mas também confinam fisicamente o enxofre e os polissulfetos, mitigando sua difusão no eletrólito (CHEN et al., 2021d; LIU et al., 2017; WANG et al., 2023a). Dentre os materiais carbonáceos investigados, o carbono mesoporoso CMK-3 tem se destacado devido à sua estrutura ordenada de poros, alta área de superfície específica e capacidade de acomodar grandes quantidades de enxofre (CHENG et al., 2024; JI et al., 2009; LIU et al., 2017).

Paralelamente, a busca por materiais sustentáveis e de baixo custo tem direcionado pesquisas para o uso de biomassas como precursores de matrizes carbonáceas. A casca de arroz, um resíduo agrícola abundante, surge como uma fonte promissora para a produção de carbono poroso (RHC, *Rice Husk Carbon*) (RYBARCZYK et al., 2016; SUGIE e MAEDA, 2024). O RHC apresenta uma estrutura hierárquica de porosidade e contém sílica residual, o que pode influenciar positivamente na retenção de polissulfetos e na estabilidade estrutural do cátodo (KIM et al., 2015; VU et al., 2017).

No entanto, a influência da sílica residual presente nas matrizes carbonáceas derivadas tanto do CMK-3 quanto do RHC sobre o processo de infiltração de enxofre e o desempenho eletroquímico das LSBs ainda é pouco aprofundada na literatura. Estudos preliminares sugerem que a sílica pode melhorar a estabilidade mecânica e auxiliar na ancoragem química dos polissulfetos, reduzindo o efeito *shuttle*, embora possa comprometer a condutividade elétrica do cátodo (CHEN et al., 2021c; KIM et al., 2015; ZHOU

et al., 2020). Além disso, as condições de temperatura durante o processo de infiltração de enxofre são cruciais para a distribuição e retenção eficaz do enxofre nas matrizes, influenciando diretamente o desempenho da bateria (MANTHIRAM et al., 2015).

Outra abordagem promissora para melhorar a estabilidade e a eficiência das LSBs é a incorporação de aditivos que catalisem a conversão dos polissulfetos e inibam sua migração para o ânodo. Nesse contexto, nanofibras eletrofiadas de Nb_2O_5 são candidatos promissores a potenciais estabilizadores, devido à capacidade do óxido em adsorver polissulfetos e promover reações redox mais eficientes, sem adicionar peso significativo ao cátodo (BARLOW et al., 2024; WANG et al., 2023b).

Diante desse cenário, esta tese de doutorado propõe o desenvolvimento e a caracterização de matrizes carbonáceas derivadas de casca de arroz (RHC) e do carbono mesoporoso (CMK-3) para aplicação em LSBs. Busca-se avaliar o impacto da presença de sílica residual e das condições de temperatura de infiltração de enxofre no desempenho eletroquímico das baterias. Além disso, investiga-se o efeito da aditivação dos cátodos com nanofibras eletrofiadas de Nb_2O_5 na estabilidade e eficiência das baterias. Esta pesquisa busca contribuir para o avanço das LSBs ao explorar, de forma pioneira, a interação entre a sílica residual nas matrizes carbonáceas e o processo de infiltração de enxofre, bem como a aplicação de nanofibras de Nb_2O_5 como aditivos estabilizadores. Espera-se que os resultados obtidos forneçam clarificações valiosas para a otimização de materiais e processos, promovendo o desenvolvimento de LSBs mais eficientes e sustentáveis.

2 Objetivos

Os objetivos da tese são elucidados nesta seção.

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver condições otimizadas e caracterizar matrizes carbonáceas derivadas de resíduos de casca de arroz (RHC) e carbono mesoporoso (CMK-3) para aplicação em LSBs, avaliando o desempenho eletroquímico das baterias sob diferentes condições de síntese. Além disso, investigar o efeito da estabilidade de matrizes compósitas RHC/S com aditivos de nanofibras de Nb_2O_5 .

2.2 Objetivos Específicos

- a) Sintetizar e caracterizar matrizes carbonáceas derivadas de casca de arroz (RHC) e carbono mesoporoso (CMK-3), obtido a partir da sílica mesoporosa (SBA-15) e sacarose, com o objetivo de avaliar o efeito de estruturas organizadas e não organizadas nas características estruturais e no desempenho eletroquímico das LSBs de seus materiais compósitos RHC/S e CMK-3/S.
- b) Otimizar o processo de infiltração de enxofre, com foco em tempos reduzidos de infiltração (2 h) em forno comum ventilado. Avaliar variáveis como temperatura de infiltração e concentração de sílica nas matrizes, buscando entender as características da retenção do enxofre nas matrizes. Além disso, propor se o mecanismo de retenção do enxofre nas diferentes condições envolve predominantemente quimissorção ou fisissorção, com foco nas temperaturas de 155 °C e 165 °C.
- c) Analisar o desempenho eletroquímico das LSBs por meio de testes de capacidade, eficiência e ciclo de vida dos eletrodos, variando parâmetros como concentração de sílica na matriz, tipo de separador e concentração de eletrólito em baterias do tipo *coin cells* (baterias moeda).
- d) Produzir e otimizar nanofibras eletrofiadas de Nb_2O_5 , ajustando a concentração de precursor, e avaliar o impacto dessas nanofibras como aditivos na estabilidade e no desempenho eletroquímico das baterias RHC/S.

3 Revisão Bibliográfica

A revisão bibliográfica desenvolvida nesta tese visa contextualizar o estado da arte relacionado às LSBs, abordando os principais desafios e avanços tecnológicos na área. Através da análise detalhada dos componentes das LSBs, como matrizes carbonáceas de diferentes origens, aditivos de óxido de nióbio para baterias, separadores e eletrólitos, procura-se estabelecer uma base sólida para a justificativa dos métodos e materiais utilizados, destacando o potencial inovador das soluções propostas nesta pesquisa. Essa revisão também compara as técnicas mais relevantes e situa o trabalho atual dentro da literatura, demonstrando suas contribuições para o desenvolvimento de sistemas mais eficientes e sustentáveis dentro do contexto das LSBs.

3.1 Baterias de Lítio-Enxofre (LSBs)

As baterias de Lítio-Enxofre (LSBs, *Lithium-Sulfur Batteries*) surgiram como uma alternativa promissora às baterias de íon-lítio (*Li-ion*) devido à sua densidade energética teórica extremamente alta, de cerca de 2600 Wh/kg, e ao uso de enxofre, que é um material abundante, de baixo custo e ambientalmente amigável (BRUCE et al., 2011; MANTHIRAM et al., 2013). As primeiras propostas para LSBs surgiram na década de 1960, mas vários desafios dificultaram sua adoção prática ao longo das décadas seguintes, tais como a baixa condutividade do enxofre e a dissolução dos polissulfetos durante os ciclos de carga e descarga, impactando a eficiência e a durabilidade do sistema (BRUCE et al., 2011; JI e NAZAR, 2010; SEH et al., 2016).

O avanço em técnicas de nanomateriais e ciência de materiais possibilitou superar algumas dessas limitações nas últimas décadas, revitalizando o interesse da comunidade científica em LSBs (MANTHIRAM et al., 2013; YANG et al., 2013). Pesquisas recentes têm focado na estabilização dos polissulfetos, que são formados durante a descarga da bateria, e na melhoria da eficiência dos eletrodos, utilizando matrizes de carbono poroso para encapsular o enxofre (HOU et al., 2020; PUNDIR e SIL, 2024; XIANG et al., 2024; ZHOU et al., 2021). Além disso, os eletrólitos de última geração, como os sólidos e os líquidos confinados, também têm mostrado potencial para aumentar a estabilidade e diminuir a degradação (JIANG et al., 2024; NAGAO et al., 2016).

As LSBs são compostas por um ânodo de lítio metálico e um cátodo de enxofre, que é geralmente suportado por um material condutor devido à sua baixa condutividade elétrica. Durante o processo de descarga, o enxofre elementar (S_8) é reduzido em uma série de etapas, formando inicialmente polissulfetos de cadeia longa, como Li_2S_8 e Li_2S_6 , e, posteriormente, polissulfetos de cadeia mais curta, até atingir o produto final, que é o sulfeto de lítio (Li_2S) (WILD et al., 2015; ZHOU et al., 2021). A Figura 3.1 abaixo ilustra o funcionamento das LSBs, mostrando tanto o esquema representativo da célula quanto o perfil típico de voltagem durante os ciclos de carga e descarga (ZHOU et al., 2021).

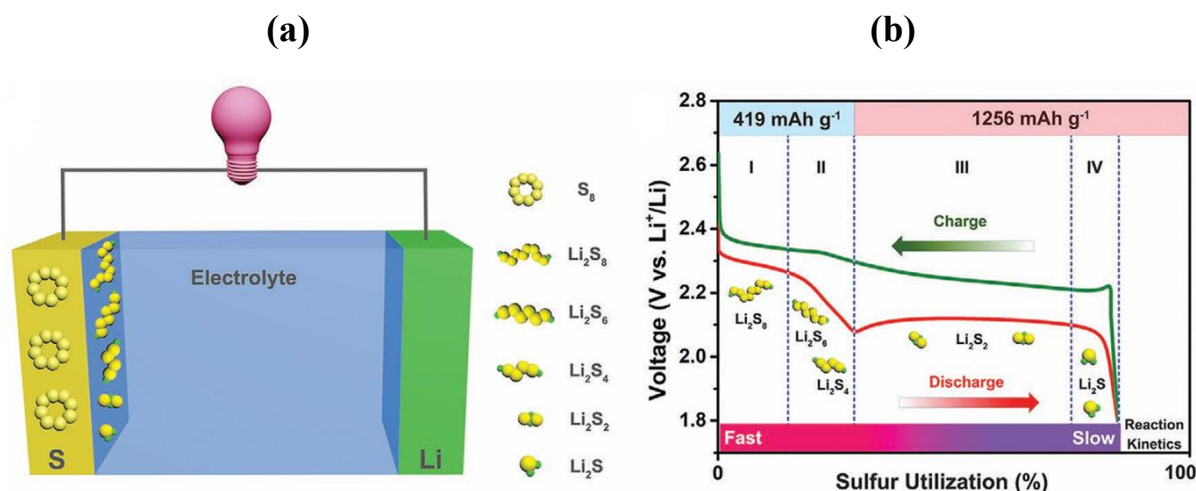


Figura reproduzida de Lei Zhou et al., 2021, "Host Materials Anchoring Polysulfides in Li-S Batteries Reviewed", *Advanced Energy Materials*, v. 11, sob a licença Creative Commons Attribution 4.0 (CC BY 4.0), DOI: 10.1002/aenm.202001304.

FIGURA 3.1 – Representações (a) de uma bateria Li-S e (b) do perfil de voltagem típico das LSBs, indicando as diferentes espécies de enxofre intermediárias envolvidas durante os processos de descarga e carga (ZHOU et al., 2021).

No primeiro estágio, o enxofre sólido (S_8) é reduzido e convertido em polissulfetos de cadeia longa, principalmente Li_2S_8 . Esta fase (sólido-líquido) ocorre a um potencial relativamente alto, próximo de 2,3 V, e envolve a dissolução do enxofre no eletrólito, levando a uma contração volumétrica no cátodo. Este processo é crucial para iniciar a conversão do enxofre em espécies mais reativas, permitindo que os polissulfetos se formem e migrem no eletrólito (MANTHIRAM et al., 2013; ZHOU et al., 2021).

No segundo estágio, os polissulfetos de cadeia longa são gradualmente convertidos em polissulfetos de cadeia mais curta, como Li_2S_6 e Li_2S_4 . Durante essa fase, ocorrem reações líquido-líquido, aumentando a concentração dos polissulfetos no eletrólito, resultando em um sobrepotencial devido à maior resistência à difusão no eletrólito. Esse estágio é responsável por uma parte significativa da capacidade da bateria e envolve uma dinâmica complexa de reações redox (BRUCE et al., 2011; ZHOU et al., 2021).

No terceiro estágio, os polissulfetos solúveis, como Li_2S_4 , são reduzidos a espécies insolúveis, como Li_2S_2 e Li_2S . Essa fase envolve uma conversão líquido-sólido, levando à precipitação dos produtos finais insolúveis. Esse processo resulta na formação de uma camada de Li_2S no cátodo, contribuindo para a capacidade específica da bateria, mas também introduzindo desafios relativos à condução eletrônica, uma vez que Li_2S é um material isolante e insolúvel (JI e NAZAR, 2010; ZHOU et al., 2021).

Finalmente, no quarto estágio, o Li_2S_2 é reduzido a Li_2S através de uma reação sólido-sólido, acompanhada por alta polarização e cinética lenta. Esta etapa final é caracterizada por uma longa fase de platô de tensão em torno de 2,1 V, e envolve a aceitação de mais elétrons por átomo de enxofre, resultando em uma maior densidade de energia teórica. No entanto, a baixa condutividade

elétrica do Li_2S representa um desafio significativo, exigindo a incorporação de materiais condutores no cátodo para melhorar a performance (EVERS e NAZAR, 2013; JI e NAZAR, 2010; ZHOU et al., 2021).

O efeito *shuttle* dos polissulfetos é um dos principais desafios enfrentados pelas LSBs. Durante os ciclos de carga e descarga, os polissulfetos solúveis (como Li_2S_8 , Li_2S_6 e Li_2S_4) se difundem do cátodo para o ânodo através do eletrólito, reagindo com o lítio metálico no ânodo e formando produtos intermediários (BRUCE et al., 2011; MANTHIRAM et al., 2014). Este movimento constante dos polissulfetos é chamado de efeito *shuttle*, e ele é responsável por várias reações redox parasitas que não contribuem para o armazenamento útil de energia (SU e MANTHIRAM, 2012; YIN et al., 2013; ZHANG, 2013). Como consequência, ocorre uma redução da capacidade da bateria ao longo do tempo, devido à perda de material ativo e ao consumo desnecessário de lítio (JI e NAZAR, 2010; MANTHIRAM et al., 2014). Esse efeito também resulta em uma baixa eficiência coulômbica, uma vez que parte do lítio depositado no ânodo é continuamente consumido nas reações com polissulfetos (SU e MANTHIRAM, 2012).

Além disso, o efeito *shuttle* contribui para a formação de uma camada passivadora no ânodo de lítio, conhecida como camada SEI (*Solid Electrolyte Interphase*). A SEI é uma camada formada espontaneamente na superfície do ânodo durante os primeiros ciclos de carga e descarga, e sua principal função é atuar como uma barreira que permite a passagem de íons de lítio, mas impede a movimentação de elétrons e outras espécies (ZHANG, 2013). Embora essa camada seja essencial para a estabilidade da interface do ânodo, a interação contínua com os polissulfetos durante o efeito *shuttle* leva à degradação e crescimento descontrolado da SEI, resultando em um aumento da resistência interna da bateria, perda de eficiência e diminuição da vida útil (CHUNG e MANTHIRAM, 2014; MANTHIRAM et al., 2014). O gerenciamento e a estabilização da SEI são, portanto, fundamentais para melhorar o desempenho das LSBs (SEH et al., 2016).

Diferentes estratégias têm sido investigadas para mitigar esses problemas, como o uso de eletrólitos sólidos para minimizar a solubilidade dos polissulfetos e reduzir o efeito *shuttle* (MANTHIRAM et al., 2014, 2017; NAGAO et al., 2016; SUN et al., 2017; ZHANG, 2013). Revestimentos protetores no ânodo de lítio também mostraram eficiência na redução da formação de dendritos e na melhoria da estabilidade do ciclo (CASTILLO et al., 2023). Além disso, o desenvolvimento de cátodos confinados em estruturas porosas, como carbono mesoporoso ou nanofibras de carbono, tem mostrado resultados promissores na contenção dos polissulfetos e na melhoria da eficiência coulômbica (HOU et al., 2020; LI et al., 2020; PUNDIR e SIL, 2024; WANG et al., 2013b; XIANG et al., 2024; YANG et al., 2013; ZHENG et al., 2014). Essas abordagens buscam minimizar a movimentação dos polissulfetos, seja confinando-os em estruturas físicas ou modificando a interação química entre eles e o eletrólito. Uma representação visual do efeito *shuttle* (esquerda), assim como

a melhoria a partir da contenção de enxofre nas matrizes carbonáceas (direita) pode ser vista na Figura 3.2.



Figura reproduzida de Hui Pan et al., 2023, “Boosting Lean Electrolyte Lithium–Sulfur Battery Performance with Transition Metals: A Comprehensive Review”, *Nano-Micro Letters*, v. 15, n. 165, sob a licença Creative Commons Attribution 4.0 (CC BY 4.0), DOI: 10.1007/s40820-023-01137-y.

FIGURA 3.2 – Esquema dos princípios de funcionamento das LSBs e do efeito *shuttle* dos polissulfetos de lítio (PAN et al., 2023).

As dificuldades enfrentadas pelas LBSs não se restringem apenas ao efeito shuttle. A baixa condutividade elétrica do enxofre e dos produtos finais de descarga, como Li_2S e Li_2S_2 , são responsáveis por impor um desafio adicional. Esses compostos são isolantes, o que dificulta a transferência eficiente de elétrons e reduz a capacidade prática da bateria. Para superar essa limitação, é comum a incorporação de materiais condutores, como carbono, na estrutura do cátodo, para melhorar a condução elétrica. Além disso, a formação de dendritos de lítio no ânodo durante os ciclos de carga representa um risco significativo de segurança, pois esses filamentos podem crescer e causar curtos-circuitos na célula, comprometendo a integridade da bateria e potencialmente resultando em falhas catastróficas (LI et al., 2015b; MANTHIRAM et al., 2013, 2014; WANG et al., 2020a).

Em comparação com outras tecnologias de armazenamento, as LSBs oferecem um potencial significativo em termos de densidade energética e custo (MANTHIRAM et al., 2014). As baterias de íon-lítio, uma comparação mais direta por também empregarem lítio, embora amplamente utilizadas e com uma infraestrutura de produção mais avançada, são limitadas pela densidade energética prática e pelos altos custos dos materiais ativos, como cobalto e níquel (GOODENOUGH e PARK, 2013; LU et al., 2013; NITTA et al., 2015). Estas baterias operam por meio da migração de íons de lítio entre o cátodo e o ânodo durante os ciclos de carga e descarga. No estado carregado, os íons de lítio são armazenados no ânodo (geralmente grafite), enquanto os elétrons fluem pelo circuito externo, fornecendo energia ao dispositivo. Durante a descarga, os íons se deslocam para o cátodo (geralmente de óxidos metálicos de lítio, como o LiCoO_2), onde reagem para liberar energia elétrica (SUN et al., 2024). Essas

baterias apresentam diversas vantagens, incluindo alta densidade de energia, longa vida útil, baixa taxa de autodescarga e ausência de efeito memória, tornando-as ideais para dispositivos eletrônicos portáteis, veículos elétricos e armazenamento de energia renovável (CHOI e WANG, 2018; MASIAS et al., 2021). No entanto, também possuem desafios e desvantagens, como risco de superaquecimento e instabilidade térmica, que pode levar a incêndios ou explosões em casos extremos (WANG et al., 2019b; WU et al., 2019), além do alto custo de produção e da dependência de metais críticos, como cobalto e níquel, cuja extração gera impactos ambientais (LU et al., 2013; NITTA et al., 2015; OLIVETTI et al., 2017).

As baterias de sódio-enxofre (Na-S) são uma alternativa interessante, pois utilizam materiais mais abundantes e baratos. No entanto, estas últimas baterias precisam operar em temperaturas elevadas (acima de 300°C) para manter o eletrólito fundido, o que implica desafios de segurança e eficiência energética (CHENG et al., 2011; DUNN et al., 2011). Já as baterias de fluxo redox são vantajosas em termos de escalabilidade e longa vida útil, sendo ideais para aplicações estacionárias de larga escala, como armazenamento de energia renovável (DUNN et al., 2011; WEBER et al., 2011). Contudo, essas baterias possuem densidade energética significativamente inferior às LSBs, tornando-as menos competitivas para aplicações portáteis (WEBER et al., 2011). Com os recentes avanços no desenvolvimento de cátodos porosos, revestimentos protetores no ânodo e eletrólitos sólidos, as LSBs estão cada vez mais próximas de se tornarem competitivas para aplicações de alta demanda energética, especialmente em setores onde a densidade de energia e o custo são fatores determinantes (MANTHIRAM et al., 2014; PENG et al., 2017a; SEH et al., 2016).

3.2 Separadores e Eletrólitos nas LSBs

O desempenho das LSBs está intimamente relacionado à escolha adequada de separadores e eletrólitos. Os separadores atuam como uma barreira física que impede o contato direto entre o ânodo de lítio e o cátodo de enxofre, enquanto aceitam a condução iônica. Já os eletrólitos são responsáveis pela condução dos íons de lítio entre os eletrodos, sendo essenciais para a estabilidade e eficiência da bateria. Nesta seção, são discutidas a importância dos diferentes tipos de separadores e as composições de eletrólitos.

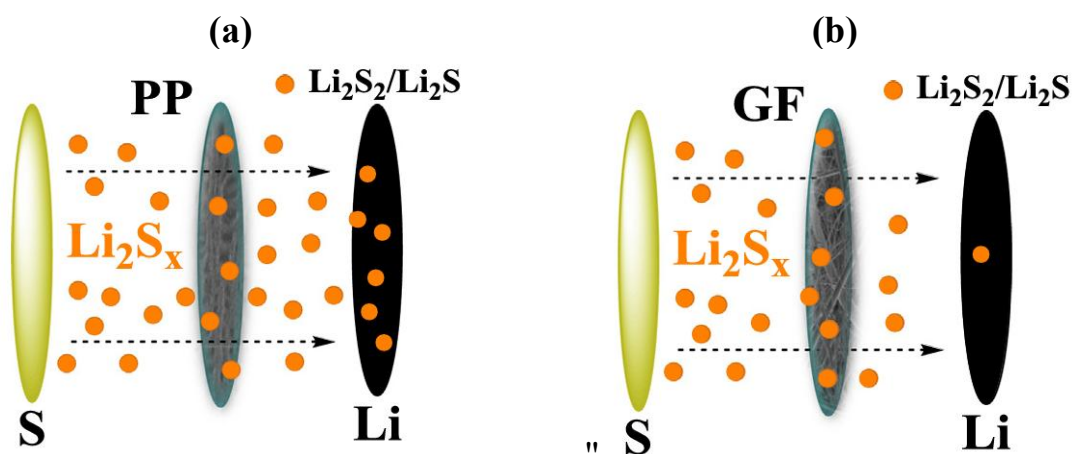
Os separadores em LSBs são componentes críticos, pois mantêm o ânodo e o cátodo fisicamente separados enquanto aceitam a livre migração dos íons de lítio. Dessa forma, estes separadores devem atender a requisitos como alta porosidade, boa molhabilidade pelo eletrólito, estabilidade mecânica e química, além de serem eficazes na supressão do efeito *shuttle* dos polissulfetos (KIM et al., 2023; WEI et al., 2020).

Os materiais mais utilizados como separadores em LSBs incluem poliolefinas comerciais, como polipropileno (PP) e polietileno (PE), além de membranas modificadas com estruturas metal-orgânicas (MOFs), camadas de carbono condutor, fibras cerâmicas e membranas de fibra de vidro. Os separadores

comerciais de PP e PE, como o Celgard2400[®], são amplamente utilizados devido à sua disponibilidade e boas propriedades mecânicas, embora apresentem baixa porosidade e limitações na retenção de polissulfetos (BAI et al., 2016; HUANG et al., 2015; LI et al., 2021).

Nos últimos anos, diversas pesquisas têm focado na modificação de separadores comerciais para melhorar o desempenho das LSBs. Essas modificações incluem a incorporação de camadas funcionais que podem adsorver ou catalisar a conversão de polissulfetos, como camadas de carbono, metais de transição ou compostos inorgânicos (DENG et al., 2016; PENG et al., 2017a). Essas camadas não apenas ajudam a prevenir o efeito *shuttle*, mas também promovem a conversão dos polissulfetos de forma mais eficiente, o que melhora a capacidade e a vida útil das baterias (SEH et al., 2016).

Entre as novas abordagens, os separadores baseados em fibras de vidro também têm ganhado destaque, devido à sua alta porosidade e elevada estabilidade térmica, que resultam em uma melhor absorção de eletrólito e aumento da capacidade de retenção de polissulfetos. Estudos mostraram que LSBs usando separadores de fibra de vidro podem manter uma capacidade significativamente maior durante vários ciclos quando comparados aos separadores de PP (ZHU et al., 2016). A Figura 3.3 ilustra a comparação esquemática entre os separadores de polipropileno (PP) e de fibra de vidro (GF) aplicados às LSBs. A representação esquemática mostra que a estrutura altamente porosa do separador de fibra de vidro (GF) pode aumentar a absorção dos polissulfetos solúveis e reduzir a rápida difusão para o ânodo de lítio. Isso não só pode resultar em uma melhora na utilização do material ativo, como também em proteção da superfície do ânodo contra os polissulfetos difundidos (diminuição do efeito *shuttle*), o que pode resultar em um desempenho eletroquímico superior (ZHU et al., 2016).



Reproduzido de: Zhu, J., Yanilmaz, M., Fu, K., Chen, C., Lu, Y., Ge, Y., Kim, D., & Zhang, X. (2016). "Understanding glass fiber membrane used as a novel separator for lithium-sulfur batteries". *Journal of Membrane Science*, 504, 89-96. Copyright (2016), com permissão da Elsevier. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.01.020.

FIGURA 3.3 – Ilustração esquemática das LSBs com separadores de (a) polipropileno e (b) fibra de vidro (ZHU et al., 2016).

Nesse contexto, dois separadores amplamente utilizados em LSBs são o Celgard2400® e o Whatman. Ambos possuem características específicas que os tornam escolhas recorrentes para estudos em LSBs, cada um atendendo a diferentes necessidades experimentais.

O Celgard2400® é um separador microporoso comercial feito de polipropileno. Ele é amplamente utilizado em pesquisas de LSBs devido à sua boa estabilidade térmica e química, além de apresentar uma porosidade adequada para a passagem de íons de lítio (JIN et al., 2024; MORI, 2023). Contudo, o Celgard2400® apresenta limitações em relação à supressão do efeito *shuttle* dos polissulfetos devido à sua natureza hidrofóbica e baixa capacidade de retenção de polissulfetos. Para contornar esse problema, vários estudos têm focado na modificação deste separador, como a aplicação de camadas de MOFs, materiais inorgânicos ou compostos de carbono que visam reduzir a difusão dos polissulfetos e melhorar a capacidade ciclável (ASLAM et al., 2023; ZHAO et al., 2024).

Em muitos estudos, o Celgard2400® tem sido utilizado como base para comparação, dado que é um separador convencional de ampla utilização em baterias de íon-lítio e lítio-enxofre. Isso permite aos pesquisadores avaliarem os benefícios de novas modificações ou camadas adicionadas em relação a um padrão bem estabelecido (HUANG et al., 2015).

O separador de fibra de vidro Whatman é outra opção popular em pesquisas de LSBs, especialmente em estudos que demandam alta capacidade de retenção de eletrólitos e redução da difusão dos polissulfetos. Diferentemente do Celgard2400®, o Whatman é composto por microfibras de vidro que proporcionam uma alta porosidade e excelente molhabilidade pelo eletrólito, o que permite maior absorção e retenção dos polissulfetos (PENG et al., 2017a; ZHU et al., 2016).

Estudos têm demonstrado que o uso do separador de fibra de vidro Whatman melhora a estabilidade cíclica das LSBs devido à sua capacidade de adsorver os polissulfetos, prevenindo que estes migrem para o ânodo e contribuam para a degradação da performance (PENG et al., 2017a). Além disso, a estrutura altamente porosa do Whatman permite uma maior taxa de íons, o que é vantajoso para aplicações que exigem alta densidade de corrente (PENG et al., 2017a; ZHU et al., 2016).

Embora ambos os separadores, Celgard2400® e Whatman, sejam amplamente utilizados em LSBs, eles possuem aplicações específicas dependendo das necessidades do estudo. O Celgard2400® é frequentemente preferido para estudos em que a estabilidade mecânica é crítica, enquanto o Whatman é preferido em aplicações que requerem alta absorção de eletrólito e controle mais efetivo dos polissulfetos. A escolha do separador depende, portanto, do foco do estudo, dos materiais envolvidos e das condições operacionais desejadas (HUANG et al., 2015; LV et al., 2023; ZHU et al., 2016).

A escolha do eletrólito, por sua vez, também tem um papel crucial no desempenho das LSBs, pois afetam diretamente a estabilidade, a formação de

polissulfetos e a proteção do ânodo de lítio (LV et al., 2023). Os eletrólitos para as LSBs devem possuir características que possibilitem a condução eficaz dos íons de lítio, reduzam a dissolução dos polissulfetos e protejam o ânodo de lítio contra o crescimento de dendritos (MANTHIRAM et al., 2013). Em geral, os eletrólitos usados nas LSBs podem ser classificados em três categorias principais: eletrólitos líquidos, eletrólitos poliméricos e eletrólitos sólidos (ZHANG, 2013).

Os eletrólitos líquidos são os mais comuns e amplamente utilizados em aplicações experimentais e comerciais, principalmente devido à sua alta condutividade iônica. No entanto, esses eletrólitos são baseados em solventes orgânicos que podem ser inflamáveis e têm dificuldades em suprimir a dissolução dos polissulfetos (WANG et al., 2024; ZHANG, 2013). Os eletrólitos poliméricos, por sua vez, oferecem uma solução mais segura, com menor risco de vazamento e maior resistência à formação de dendritos, mas tendem a apresentar condutividade iônica mais baixa (LI et al., 2024; ZHOU et al., 2019). Já os eletrólitos sólidos, como os óxidos e os eletrólitos sólidos sulfetos, têm atraído atenção devido à sua estabilidade e potencial para melhorar a segurança das baterias, mas enfrentam desafios quanto à interface ânodo-eletrólito (MANTHIRAM et al., 2017).

Dentre os eletrólitos líquidos mais utilizados em LSBs, destacam-se as misturas de 1,3-dioxolano (DOL) e dimetoxietano (DME) com os sais de lítio bis(trifluorometanosulfonil)imida (LiTFSI) e nitrato de lítio (LiNO_3) como aditivos. Essa combinação se mostrou eficiente para melhorar a estabilidade da interface lítio-eletrólito e reduzir a formação de polissulfetos solúveis, que são responsáveis pelo efeito *shuttle* (ANGULAKSHMI e STEPHAN, 2015; PENG et al., 2017a).

O DOL e o DME são solventes comumente usados em LSBs devido às suas propriedades químicas. O DOL é um solvente cíclico que forma uma camada protetora na superfície do lítio, ajudando a reduzir o crescimento de dendritos e a melhorar a estabilidade da interface (PANG et al., 2016; SUO et al., 2013). O DME, por outro lado, é um solvente linear que melhora a solvatação dos polissulfetos, aumentando a mobilidade dos íons de lítio (DI DONATO et al., 2022). A combinação de DOL e DME cria um eletrólito com boas características de estabilidade e condutividade, equilibrando as propriedades desejadas para melhorar o desempenho da bateria (PAN et al., 2023).

O sal LiTFSI é amplamente utilizado em LSBs devido à sua alta solubilidade em solventes orgânicos e à sua elevada condutividade iônica (PENG et al., 2017a). Ele é essencial para garantir uma boa condução iônica no eletrólito, melhorando a eficiência de transporte de íons entre o ânodo e o cátodo. O nitrato de lítio (LiNO_3) é adicionado como um aditivo que auxilia na formação de uma camada de passivação mais estável no ânodo de lítio, prevenindo o crescimento de dendritos e minimizando o efeito *shuttle* dos polissulfetos (DI DONATO et al., 2022; LI et al., 2024).

Estudos têm mostrado que a combinação de DOL e DME com LiTFSI e LiNO_3 resulta em um desempenho eletroquímico superior, com maior

capacidade de ciclagem e melhor eficiência coulômbica (PAN et al., 2023). Esses eletrólitos oferecem um bom equilíbrio entre segurança, estabilidade e desempenho, sendo amplamente adotados em pesquisas e desenvolvimentos de LSBs (PANG et al., 2016; ROSENMAN et al., 2015).

3.3 Matrizes Carbonáceas em LSBs

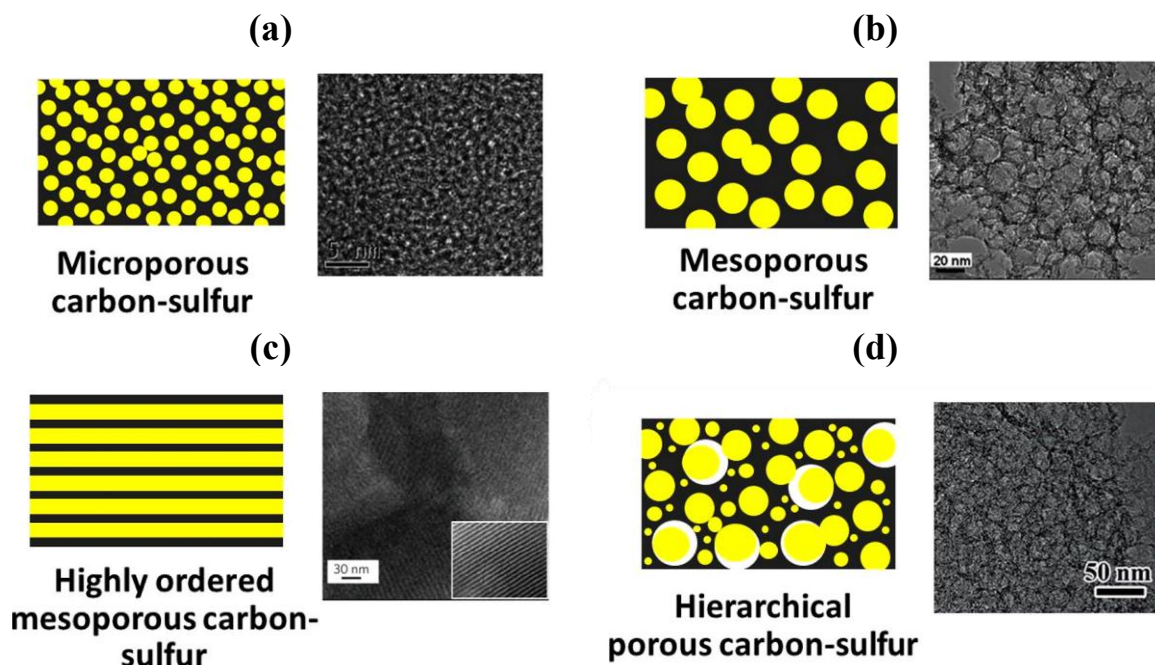
Os materiais de carbono são amplamente utilizados como hospedeiros do enxofre em LSBs devido à sua alta condutividade elétrica, estrutura porosa e estabilidade química. Eles ajudam a melhorar a distribuição do enxofre e a suprimir a difusão dos polissulfetos, melhorando a capacidade e a ciclagem da bateria (LIU et al., 2017; MANTHIRAM et al., 2013; WANG et al., 2023a, 2011a). Dentre os principais materiais de carbono utilizados, destacam-se os carbonos mesoporosos ordenados, que apresentam uma estrutura porosa bem definida, facilitando a encapsulação do enxofre e melhorando a condutividade e a retenção dos polissulfetos (LIU et al., 2017; WANG et al., 2023a); o grafeno e derivados, que oferecem alta condutividade e área de superfície elevada, proporcionando uma excelente distribuição de enxofre e melhorando o desempenho eletroquímico (WANG et al., 2011a); os nanotubos de carbono (CNTs), que proporcionam condutividade elétrica elevada e uma estrutura tubular que ajuda na difusão uniforme dos íons (GUO et al., 2011; KANG et al., 2019); e os carvões ativados e derivados de biomassa, que são alternativas sustentáveis e economicamente viáveis, apresentando boas capacidades de adsorção e estruturas porosas (BENÍTEZ et al., 2022; JIN et al., 2018). Cada um desses materiais possui vantagens específicas para mitigar os problemas mais comuns nas LSBs.

O carvão ativado é um dos materiais de carbono mais utilizados devido à sua alta área de superfície específica e porosidade desenvolvida, que facilitam a infiltração de enxofre e proporcionam caminhos eficientes para a difusão de íons lítio. Estudos mostram que o uso de carvão ativado como hospedeiro de enxofre resulta em LSBs com alta capacidade e excelente desempenho em altas taxas de carga e descarga (ELAZARI et al., 2011; TUNG et al., 2019). O carvão ativado derivado de biomassa, como é o caso da casca de arroz e do caroço de oliva, tem se mostrado especialmente promissor, devido ao seu baixo custo e sustentabilidade (BENÍTEZ et al., 2022; LUNA-LAMA et al., 2022; TUNG et al., 2019; VU et al., 2017).

Devido à sua excepcional condutividade elétrica e estrutura bidimensional, o grafeno tem sido amplamente explorado como hospedeiro para o enxofre. Estruturas compostas de grafeno e enxofre podem melhorar significativamente a eficiência do transporte eletrônico no cátodo. Além disso, o óxido de grafeno apresenta grupos funcionais que interagem com polissulfetos, reduzindo o efeito *shuttle* (KAMISAN et al., 2022; YU et al., 2015). O grafeno combinado com nanotubos de carbono forma uma rede tridimensional que proporciona um melhor desempenho eletroquímico em LSBs (GUI et al., 2022; PENG et al., 2014; SONG et al., 2018; ZHANG et al., 2017; ZHAO et al., 2012).

Os nanotubos de carbono, CNTs oferecem alta condutividade elétrica e estrutura tubular que pode servir como canais para o transporte de íons e elétrons, além de espaços para alojamento do enxofre. A aplicação de CNTs revestidos em separadores para LSBs tem mostrado uma melhora significativa no desempenho eletroquímico, aumentando a estabilidade cíclica e reduzindo o efeito *shuttle* (CHEN et al., 2017a; FANG et al., 2019; WANG et al., 2022; YUAN et al., 2014). Além disso, CNTs dopados com nitrogênio têm demonstrado melhorar a interação entre o enxofre e o hospedeiro, resultando em uma maior estabilidade de ciclagem (DING et al., 2016; WU et al., 2017; YU et al., 2022).

Materiais de carbono com porosidade controlada têm a capacidade de confinar fisicamente os polissulfetos de enxofre, impedindo sua migração para o eletrólito e melhorando a estabilidade da bateria (JAYAPRAKASH et al., 2011; WANG et al., 2019a). A Figura 3.4 apresenta diferentes compósitos de enxofre-carbono poroso usados como cátodos em LSBs. O carbono microporoso (Figura 3.4a) ajuda na retenção de polissulfetos, mas limita a carga de enxofre devido ao tamanho pequeno dos poros. Já o carbono mesoporoso (Figura 3.4b) e o mesoporoso altamente ordenado (Figura 3.4c) possuem maior capacidade de armazenar enxofre e melhoram a difusão de íons lítio, resultando em uma maior estabilidade cíclica. O carbono com porosidade hierárquica (Figura 3.4d) combina micro, meso e macroporos, permitindo uma alta carga de enxofre e retenção de polissulfetos, melhorando o desempenho e a eficiência da bateria (LI et al., 2015c).

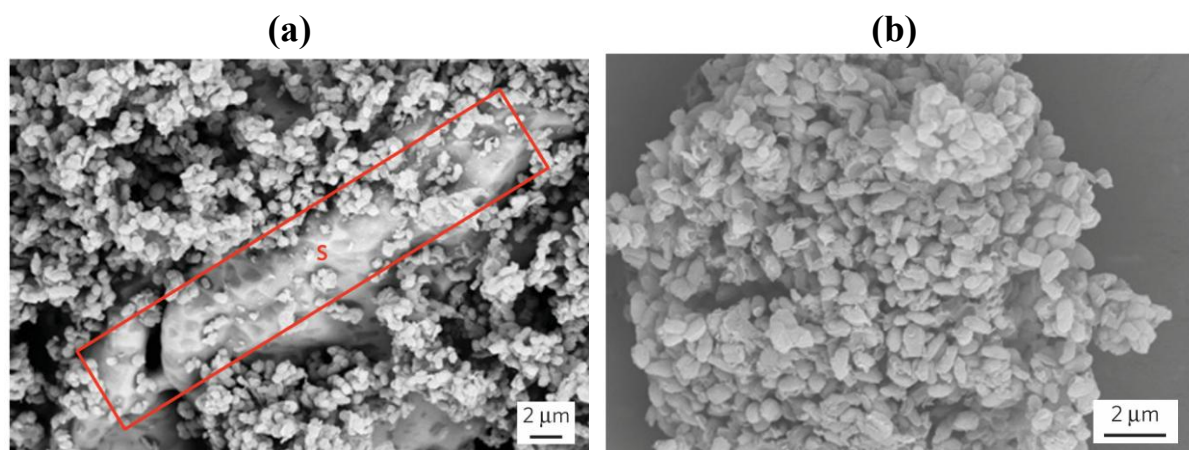


Reproduzido de: Li, Z., Huang, Y., Yuan, L., Hao, Z., & Huang, Y. (2015). "Status and prospects in sulfur-carbon composites as cathode materials for rechargeable lithium-sulfur batteries". *Carbon*, 92, 41-63. Copyright (2015), com permissão da Elsevier. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.03.008.

FIGURA 3.4 – Imagens esquemáticas de diferentes compósitos de enxofre-carbono do tipo (a) microporoso, (b) mesoporoso, (c) mesoporoso altamente ordenado e de (d) porosidade hierárquica (LI et al., 2015c).

Dentro dos carbonos porosos, os carbonos mesoporosos ordenados têm recebido atenção especial devido à sua estrutura de poros uniforme e conectada, ideal para o alojamento de enxofre e mitigação da difusão de polissulfetos (JAYAPRAKASH et al., 2011; JI et al., 2009; SONG et al., 2014). Esses materiais são sintetizados utilizando moldes de sílica mesoporosa, como o SBA-15, que após a infiltração do precursor de carbono e posterior remoção do molde, resultam em estruturas de carbono com poros mesoporosos bem definidos (GIERSZAL et al., 2005; JI et al., 2009; JUN et al., 2000).

O CMK-3 é um carbono mesoporoso ordenado amplamente utilizado como hospedeiro para o enxofre em LSBs devido à sua alta área de superfície, estrutura de poros bem-organizada e elevada condutividade (CHEN et al., 2021c; CHOI et al., 2014; LIU et al., 2017; WANG et al., 2008). Este material é geralmente sintetizado a partir do SBA-15, uma sílica mesoporosa que atua como molde, conferindo ao CMK-3 sua estrutura característica (GIERSZAL et al., 2005; JI et al., 2009; JUN et al., 2000). O CMK-3 é consolidado na literatura como um dos materiais de carbono mais eficientes para LSBs devido à sua capacidade de fornecer um ambiente adequado para a dispersão uniforme do enxofre, minimizando a migração dos polissulfetos e maximizando a estabilidade eletroquímica ao longo dos ciclos (JI et al., 2009; LIU et al., 2017). A Figura 3.5 ilustra o comportamento do CMK-3, que apresenta partículas com morfologia de bastão. Inicialmente, a mistura de CMK-3 e enxofre elementar (Figura 3.5a) exibe uma massa de enxofre, destacada pelo retângulo vermelho. Após o processo de infiltração a 155 °C (Figura 3.5b), observa-se o desaparecimento dessa massa, indicando a incorporação do enxofre na matriz do CMK-3 (JI et al., 2009).



Reproduzido de: Ji, X., Lee, K. T., & Nazar, L. F. (2009). "A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries". *Nature Materials*, 8, 500-506. Copyright (2009), com permissão da Springer Nature. DOI: 10.1038/nmat2460.

FIGURA 3.5 – (a) Mistura inicial de CMK-3 e enxofre elementar antes da infiltração, e (b) CMK-3/S infiltrado a 155 °C, mostrando o desaparecimento da massa de enxofre (JI et al., 2009).

A adição ou presença de sílica em materiais de cátodo aplicados às LSBs podem melhorar a estabilidade estrutural do material, mas tendem a reduzir a condutividade elétrica (ABE et al., 2022; KIM et al., 2015). Portanto, é

importante elucidar a influência da porcentagem de sílica remanescente, pois ela pode afetar outras propriedades cruciais, como a estabilidade mecânica e a capacidade de retenção dos polissulfetos (KIM et al., 2015; ZHOU et al., 2020). O CMK-3 sem sílica remanescente oferece maior condutividade, favorecendo aplicações em que a eficiência eletroquímica é prioritária (ABE et al., 2022; CHEN et al., 2021c; KIM et al., 2015). Em estudos recentes, o CMK-3 tem se mostrado eficaz na melhoria do desempenho de LSBs, proporcionando uma boa capacidade de ciclagem e alta densidade de energia. A estrutura mesoporosa do CMK-3 permite a eficácia na encapsulação do enxofre, evitando a difusão dos polissulfetos e melhorando a estabilidade ao longo dos ciclos. O uso do CMK-3 derivado de SBA-15 com sílica residual tem sido discutido como uma forma de equilibrar estabilidade mecânica e condutividade (CHEN et al., 2021c).

Embora existam estudos que demonstrem melhorias no desempenho eletroquímico das matrizes de CMK-3 contendo pequenas quantidades de sílica residual (CHEN et al., 2021c), ou pela adição de sílica (KIM et al., 2015; ZHOU et al., 2020), ainda não há correlações diretas disponíveis na literatura sobre como essa sílica influencia o processo de infiltração de enxofre, especialmente em matrizes carbonáceas com altas concentrações de sílica, como 50% ou mais. Os estudos sugerem que a sílica residual pode melhorar a estabilidade estrutural do CMK-3 e auxiliar na ancoragem dos polissulfetos, mas a relação detalhada entre a quantidade de sílica e as condições de infiltração de enxofre em diferentes temperaturas permanece não elucidada. Esta tese visa preencher essa lacuna, investigando como as proporções de sílica residual no CMK-3 afetam a infiltração de enxofre em diferentes temperaturas. Dessa forma, busca-se compreender como as diferentes temperaturas de infiltração favorecem a incorporação do enxofre nas matrizes com baixa e alta quantidade de sílica.

Além dos materiais de carbono sintéticos, há um crescente interesse em materiais derivados de biomassa para uso em LSBs, motivado pela sustentabilidade e disponibilidade de recursos renováveis. A utilização de biomassas como precursoras de materiais de carbono oferece vantagens ambientais e econômicas, além de possibilitar a obtenção de estruturas porosas únicas, inerentes à morfologia natural das biomassas (GAO et al., 2017; WANG et al., 2017; ZHANG et al., 2014). Exemplos incluem o uso de casca de pomelo (LI et al., 2017), casca de coco (CHEN et al., 2017b), entre inúmeros outros (BENÍTEZ et al., 2022; GAO et al., 2017; JIN et al., 2018; LI et al., 2014b, 2020; WANG et al., 2017; YUAN et al., 2019; ZHANG et al., 2014) para produzir carbonos ativados que mostram desempenho eletroquímico favoráveis.

O carbono derivado de casca de arroz (RHC, *Rice Husk Carbon*) é um material poroso obtido a partir da pirólise da casca de arroz, um subproduto agrícola abundante e de baixo custo (ABE et al., 2022; CHEN et al., 2021b). Embora o uso do RHC aplicado especificamente nas LSBs ainda seja pouco explorado na literatura, ele apresenta um grande potencial devido à sua estrutura porosa hierárquica e sustentabilidade (ABE et al., 2022; KIM et al., 2017). A pirólise direta da casca de arroz moída produz um carbono com poros micro e

mesoporosos, que são vantajosos para a aplicação em LSBs (RYBARCZYK et al., 2016; VU et al., 2017). A estrutura hierárquica do RHC permite uma boa distribuição de enxofre, melhora a retenção dos polissulfetos e aumenta a estabilidade da bateria (MAI et al., 2019; VU et al., 2017).

Um dos principais benefícios do uso de RHC é a sustentabilidade, pois utiliza um resíduo agrícola como matéria-prima, contribuindo para a redução de custos e promovendo um ciclo de produção mais ecológico (HUANG et al., 2019a). Além disso, a casca de arroz contém uma quantidade significativa de sílica, o que impacta as propriedades do material carbonáceo produzido (KIM et al., 2015). A porosidade do RHC é um ponto chave para melhorar o desempenho das LSBs, pois facilita a distribuição do enxofre e a retenção dos polissulfetos, reduzindo o efeito *shuttle* e aumentando a vida útil da bateria (MAI et al., 2019; VU et al., 2017). Artigos recentes destacam que o RHC tem se mostrado competitivo em relação a outros materiais de carbono, proporcionando uma combinação de alto desempenho eletroquímico e baixo custo de produção, sendo usado inclusive no lugar do ânodo de Li em baterias do tipo lítio-íon enxofre (HUANG et al., 2019a).

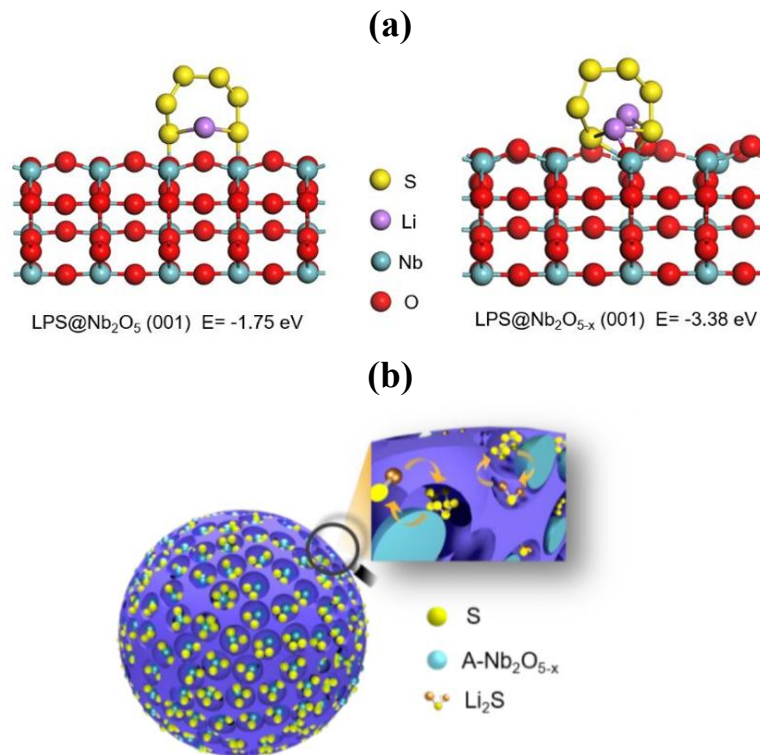
Os estudos normalmente utilizam tratamentos prévios para remover a sílica da casca de arroz antes de aplicá-la diretamente como matriz para as LSBs. De fato, a remoção da sílica pode aumentar a capacidade inicial da bateria pelo aumento de condutividade e liberação da sílica dos poros da matriz, mas frequentemente resulta em uma queda significativa de desempenho ao longo dos ciclos pela manutenção do efeito *shuttle*. Neste estudo de tese, buscamos elucidar como a manutenção da matriz com sílica residual impacta a performance e a estabilidade da bateria, particularmente em termos de retenção dos polissulfetos e eficiência eletroquímica. Além disso, exploramos outros fatores, como a influência da temperatura de infiltração, inicialmente otimizada em matrizes de CMK-3 com e sem sílica, aplicando esses parâmetros ao RHC para compreender como as diferenças na presença de sílica e nas condições de infiltração afetam a estabilidade e o desempenho do sistema.

3.4 Óxido de Nióbio e LSBs

Recentemente, o Nb_2O_5 tem se mostrado um material promissor em LSBs, principalmente devido às suas propriedades estruturais e químicas que ajudam a mitigar os principais desafios associados a esse tipo de bateria (BARLOW et al., 2024; WANG et al., 2023b). Esse óxido tem sido explorado como um material eficaz para melhorar a estabilidade e a eficiência das LSBs. Uma das suas principais aplicações é como catalisador para acelerar a conversão dos polissulfetos e minimizar o efeito *shuttle*. A capacidade do Nb_2O_5 de atuar como um hospedeiro para o enxofre e fornecer sítios de adsorção químicos ajuda a estabilizar os polissulfetos solúveis, melhorando a eficiência de Coulomb e reduzindo a perda de capacidade ao longo dos ciclos (BARLOW et al., 2024; WANG et al., 2023b).

O Nb_2O_5 em estruturas porosas, como demonstrado em estudos recentes, mostra vantagens consideráveis ao fornecer uma alta área de superfície e numerosos pontos de adsorção para enxofre, o que não só melhora a distribuição de enxofre, mas também facilita a conversão dos polissulfetos. Por exemplo, Nb_2O_5 com estrutura porosa fabricado por oxidação anódica mostrou excelente capacidade de retenção e desempenho cíclico, indicando que a estrutura porosa ajuda no armazenamento eficaz de enxofre e melhora a estabilidade das LSBs, alcançando capacidades iniciais de descarga elevadas e mantendo boa performance após 100 ciclos (WANG et al., 2023b).

Além disso, a introdução de defeitos estruturais em $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$, ou seja, com deficiência controlada de oxigênio na estrutura estequiométrica do material, tem sido usada para melhorar ainda mais suas propriedades eletrocatalíticas e de adsorção de polissulfetos. Estes defeitos aumentam a afinidade química do óxido com os polissulfetos de lítio e, ao mesmo tempo, melhoram a condutividade intrínseca do Nb_2O_5 , o que é essencial para aumentar a cinética de reação durante a carga e descarga da bateria. A presença de defeitos de oxigênio, por exemplo, intensifica a imobilização do enxofre e promove a catálise da reação dos polissulfetos, resultando em uma taxa de degradação reduzida ao longo de múltiplos ciclos (LUO et al., 2020). A Figura 3.6a apresenta a configuração geométrica otimizada do óxido de nióbio na forma pura ($\text{T-Nb}_2\text{O}_5$) e na forma com defeitos de oxigênio ($\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$), juntamente com as respectivas energias de adsorção do polissulfeto de lítio (Li_2S_6 , LPS) calculadas por Teoria do Funcional da Densidade (DFT, *Density Functional Theory*). Uma energia de adsorção teórica mais negativa para o $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ (-3,38 eV) em comparação ao óxido puro $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ (-1,75 eV) indica que os defeitos de oxigênio aumentam a capacidade da superfície de ancorar quimicamente os polissulfetos de lítio (Li_2S_6). A Figura 3.6b ilustra como os *nanoclusters* de $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ amorfos, implantados em esferas de carbono microporoso, funcionam como nanorreatores, proporcionando alta área de superfície e interfaces ativas. Esses *nanoclusters* facilitam o transporte de íons e elétrons, promovem a conversão dos polissulfetos de lítio e reduzem o efeito *shuttle*, resultando em uma estabilidade e eficiência superiores para as LSBs (LUO et al., 2020).



Reproduzido com permissão de: Luo, D., Zhang, Z., Li, G., Cheng, S., Li, S., Li, J., Gao, R., Li, M., Sy, S., Deng, Y., Jiang, Y., Zhu, Y., Dou, H., Hu, Y., Yu, A., & Chen, Z. (2020). "Revealing the Rapid Electrocatalytic Behavior of Ultrafine Amorphous Defective Nb₂O_{5-x} Nanocluster towards Superior Li-S Performance". *ACS Nano*, 14(4), 1-33. Copyright (2020), American Chemical Society. DOI: 10.1021/acsnano.0c00799.

FIGURA 3.6 – (a) Configurações geométricas otimizadas do óxido de nióbio na forma pura (T-Nb₂O₅) e com defeitos de oxigênio (Nb₂O_{5-x}), com suas respectivas energias de adsorção teóricas do polissulfeto de lítio (Li₂S₆, LPS), e (b) imagem ilustrativa da conversão dos polissulfetos em *nanoclusters* de Nb₂O_{5-x} (LUO et al., 2020).

Outra estratégia interessante é o uso do Nb₂O₅ em conjunto com materiais condutores, uma vez que é um material semicondutor, podendo ser associado a materiais como nanotubos de carbono ou óxido de grafeno, formando compósitos. Esses compósitos melhoram a condutividade geral da célula e proporcionam uma rede tridimensional robusta que favorece a transferência rápida de íons e elétrons, contribuindo para um desempenho mais estável e eficiente das LSBs. A combinação de Nb₂O₅ com nanotubos de carbono, por exemplo, demonstrou não apenas fornecer uma estrutura condutora eficiente, mas também aumentar os sítios de adsorção de enxofre, intensificando a catálise e promovendo a conversão dos polissulfetos de forma mais eficaz (WANG et al., 2020b).

Embora o Nb₂O₅ tenha mostrado resultados promissores em aplicações de LSBs, ele ainda não é amplamente explorado na literatura, especialmente como aditivo. Neste trabalho, ele foi testado com o intuito de verificar seu efeito como aditivo em LSBs, com o foco principal na estabilidade da bateria. Como o Nb₂O₅ é um semicondutor, ele não atuou como uma matriz de enxofre, mas sim como um estabilizador. A escolha do Nb₂O₅ como aditivo se justifica principalmente por suas propriedades que promovem a estabilidade do

sistema, uma vez que é altamente eficiente na estabilização dos polissulfetos de enxofre, evitando sua dissolução no eletrólito e, portanto, minimizando o efeito *shuttle*, um dos maiores responsáveis pela perda de eficiência e capacidade em LSBs.

3.5 Perspectivas Bibliográficas Finais e Justificativa

A evolução das matrizes carbonáceas para LSBs está intrinsecamente ligada à capacidade de aprimorar a distribuição e retenção do enxofre, suprimir o efeito *shuttle* dos polissulfetos e controlar a expansão volumétrica – os três principais desafios dessa tecnologia (LV et al., 2023; MANTHIRAM et al., 2013, 2014). Pesquisas futuras ainda devem focar na otimização das técnicas de infiltração e no desenvolvimento de materiais que promovam o controle desses fatores problemáticos (MANTHIRAM et al., 2015; PENG et al., 2017a).

O controle do teor de sílica remanescente em materiais carbonáceos, um assunto pouco relatado na literatura para o CMK-3, é especialmente relevante, uma vez que a sílica pode desempenhar um papel significativo na estabilidade mecânica e na interação química com os polissulfetos, influenciando diretamente o desempenho da bateria (CHEN et al., 2021c; KIM et al., 2015). Frequentemente, esse fator passa despercebido, pois a lavagem com NaOH é realizada de forma semelhante à com HF; contudo, a lavagem com NaOH, conforme será descrito neste trabalho, pode manter uma quantidade considerável de sílica residual. Isso altera diversos fatores, podendo melhorar o efeito *shuttle*, mas prejudicando a condutividade e, conseqüentemente, a capacidade específica. A exploração detalhada da influência da sílica residual e das condições de infiltração do enxofre pode contribuir significativamente para aumentar a eficiência de retenção do enxofre e melhorar a estabilidade cíclica das LSBs, promovendo um entendimento mais profundo dos fatores que afetam essas baterias. Além disso, essa análise também pode ser aplicada a matrizes naturais ricas em sílica, como o RHC (carbono produzido a partir da casca de arroz).

A integração de novos aditivos nas LSBs também é um campo de grande interesse, especialmente no que diz respeito ao uso de nanomateriais e materiais compósitos capazes de aumentar a estabilidade do cátodo e mitigar o efeito *shuttle* dos polissulfetos (SEH et al., 2016). Avanços incluem o uso de nanofibras cerâmicas de Nb_2O_5 , que demonstraram potencial para estabilizar os polissulfetos, uma vez que o óxido é reportado como capaz de evitar sua dissolução no eletrólito e promovedor de melhorias na eficiência coulômbica (BARLOW et al., 2024; KIM et al., 2022; WANG et al., 2023b). Materiais compósitos, como Nb_2O_5 com materiais condutores (grafeno ou nanotubos de carbono), têm mostrado resultados promissores devido à combinação de propriedades catalíticas e condutoras, promovendo maior conversão dos polissulfetos e estabilidade ao longo dos ciclos (BARLOW et al., 2024; WANG et al., 2023b). Este trabalho busca avaliar se a adição dos materiais puros, não integrados à matriz, é igualmente eficaz na estabilização das células, ou se o efeito

deletério decorrente da perda de condutividade do material supera os efeitos benéficos.

Em suma, o presente trabalho contribui de forma significativa para o desenvolvimento de LSBs ao explorar, de maneira pioneira, o impacto das condições de temperatura de infiltração e da presença de sílica residual no desempenho de matrizes carbonáceas de carbono mesoporoso (CMK-3) e da casca de arroz (RHC). Busca-se compreender como o comportamento de infiltração na presença e ausência de sílica afeta as matrizes do ponto de vista da infiltração efetiva de enxofre (enxofre internamente retido). O estudo das diferentes temperaturas de infiltração e de como elas influenciam a distribuição e retenção do enxofre é um *gap* pouco explorado na literatura, especialmente quando se considera a interação da sílica residual com a eficácia de retenção do enxofre nas matrizes compósitas. Este enfoque inovador proporciona uma compreensão mais profunda das interações nos níveis de porosidade e química superficial, buscando promover avanços na otimização de materiais para baterias mais estáveis e eficientes.

Além disso, a utilização de nanofibras eletrofiadas de Nb_2O_5 puras, adicionadas ao cátodo na forma de revestimento após a infiltração do enxofre nas matrizes carbonáceas como aditivos livres, é uma abordagem ainda inexplorada na literatura de LSBs. Essa estratégia busca não apenas estabilizar os polissulfetos, mas também avaliar os impactos dessa adição na condução iônica e eletrônica no cátodo, permitindo a compreensão tanto dos efeitos adversos da adição direta do semicondutor quanto dos benefícios relacionados ao controle do efeito *shuttle*. Ressalta-se que o nióbio, além de apresentar propriedades promissoras para otimização dos eletrodos, é um recurso estratégico para o Brasil, que detém a maior reserva mundial desse metal e lidera sua produção, tornando sua aplicação em tecnologias emergentes um fator de interesse econômico e científico. A elucidação dos fatores envolvidos na infiltração de enxofre, incluindo as condições de temperatura e a presença de sílica, bem como a incorporação de aditivos cerâmicos livres de Nb_2O_5 , ambos pouco explorados na literatura de LSBs, demonstra grande potencial para melhorar a estabilidade e a eficiência global do sistema. Isso contribui para o desenvolvimento de LSBs mais competitivas frente ao armazenamento de energia de alta densidade, abordando aspectos de grande interesse para o avanço dessa tecnologia.

4 Materiais e Métodos

Nesta seção, são descritos os materiais empregados e os procedimentos experimentais realizados na síntese e caracterização dos materiais voltados para aplicação em LSBs.

4.1 Materiais

Os reagentes utilizados nas sínteses dos materiais encontram-se listados na Tabela 4.1. Todos os reagentes foram utilizados em sua forma comercial, sem etapas adicionais de purificação ou processamento prévio.

TABELA 4.1 – Reagentes utilizados (Do autor).

REAGENTE	MARCA	PUREZA	DADOS ADICIONAIS
<i>Matrizes Carbonáceas</i>			
Pluronic® P-123 (PEG-PPG-PEG) Polietilenoglicol-bloco- polipropilenoglicol-bloco- polietilenoglicol	Sigma- Aldrich®	---	M ≈ 5800 g/mol d = 1,018 g/mL (25°C) CAS: 9003-11-6
Sacarose α-D-glucopiranosil-(1→2)-β- D-frutofuranosídeo	Sigma- Aldrich®	≥ 99.5%	M = 342 g/mol CAS: 57-50-1
TEOS Tetraetilortossilicato	Sigma- Aldrich®	≥ 98%	M = 208,33 g/mol d = 0,933 g/mL (20°C) CAS: 78-10-4
Ácido Sulfúrico 96%	Carlo Erba Reagents	95-97%	M = 98,07 g/mol d = 1,834-1,836 g/mL (20 °C) CAS: 7664-93-9
Hidróxido de Sódio, pellets	Sigma- Aldrich®	≥ 98%	M = 40 g/mol CAS: 1310-73-2
Ácido Cítrico Monoidratado	Sigma- Aldrich®	≥ 99%	M = 210,14 g/mol CAS: 5949-29-1
Ácido Clorídrico 37%	VWR Chemicals	35,1%	M = 36,46 g/mol d = 1,18 g/mL CAS: 7647-01-0
<i>Nanofibras de Nb₂O₅</i>			
OAN Oxalato Amoniacal de Nióbio (NH ₄) ₃ [NbO(C ₂ O ₄) ₃]·nH ₂ O	CBMM	≥ 99%	M = 353, 02 g/mol (hidratado, CBMM)
PVA Álcool Polivinílico 98-99% Hidrolisado	Sigma- Aldrich®	98-98,8%	M = 30.000-50.000 g/mol CAS: 9002-89-5
Ácido Acético Glacial ACS	Dinâmica	≥ 99,7%	M = 60,05 g/mol d = 1,049 g/mL (25 °C) CAS: 64-19-7

Reagentes comuns e/ou adicionais

DOL 1,3-Dioxolano	Sigma- Aldrich®	≥ 99%	M = 74,08 g/mol d = 1,060 g/mL (a 25 °C) CAS: 646-06-0
DME 1,2-Dimetoxietano	Sigma- Aldrich®	≥ 99%	M = 90,12 g/mol d = 0,867 g/mL (a 25 °C) CAS: 110-71-4
LiTFSI Bis(trifluorometanosulfonilimi- da) de Lítio	Sigma- Aldrich®	≥ 99,95%	M = 287,09 g/mol CAS: 90076-65-6
Nitrato de Lítio	Sigma- Aldrich®	≥ 99%	M = 68,95 g/mol d = 2,38 g/mL (a 20 °C) CAS: 7790-69-4
NMP, anidro N-Metil-2-pirrolidona	Sigma- Aldrich®	≥ 99,5%	M = 99,13 g/mol d = 1,028 g/mL (a 25 °C) CAS: 872-50-4
PVDF Polifluoreto de vinilideno	MTI Corporation	≥ 99,5%	M ≈ 600.000 g/mol CAS: 24937-79-9
Enxofre Elementar S ₈	Sigma- Aldrich®	≥ 99,5%	M = 256,48 g/mol CAS: 7704-34-9

4.1.1 Preparação do Eletrólito

O eletrólito foi composto por uma solução de 1:1 (v/v) de 1,3-dioxolano (DOL) e dimetoxietano (DME), contendo 1 M de bis(trifluorometanosulfonilimida) de lítio (LiTFSI) e 0,4 M de nitrato de lítio (LiNO₃). Sua preparação foi conduzida em atmosfera controlada de argônio, dentro de uma *glovebox* (LABstar Pro MBraun), para garantir a ausência de umidade e oxigênio, evitando a degradação dos componentes e mantendo a integridade do eletrólito.

A mistura DOL/DME foi agitada por 1 h para assegurar a homogeneidade e reduzir a viscosidade da solução, facilitando a dissociação eficiente dos sais. Em seguida, o LiTFSI (1 M) foi adicionado à solução, sendo mantida em agitação por aproximadamente 12 h (uma noite), a fim de assegurar a completa dissociação dos íons de lítio, necessária para otimizar o desempenho das baterias. Na etapa subsequente, foi incorporado o nitrato de lítio (LiNO₃, 0,4 M) para mitigar o efeito *shuttle* e aumentar a condutividade iônica. A solução foi novamente agitada por cerca de 12 h (também durante a noite). Após a preparação, o eletrólito foi armazenado na *glovebox* até a sua utilização na montagem das *coin cells*, garantindo a preservação das condições controladas e a proteção contra contaminações que pudessem comprometer o desempenho eletroquímico das baterias.

4.1.2 Separadores

Na preparação das LSBs do tipo *coin cells*, foram utilizados dois tipos de separadores principais com propriedades distintas adequadas para essa

aplicação. Ambos os separadores foram cortados com diâmetro de 16 mm para garantir compatibilidade e ajuste preciso na montagem.

O primeiro separador utilizado foi o **Whatman GF/D**, composto por microfibras de vidro borossilicato, constituídas principalmente por SiO_2 (dióxido de silício) e B_2O_3 (trióxido de boro) (CYTIVA, 2024). O vidro de borossilicato é conhecido por sua alta resistência térmica, suportando temperaturas superiores a $500\text{ }^\circ\text{C}$, além de ser quimicamente inerte, características essenciais em ambientes eletroquímicos agressivos (SHELBY, 2005). Uma das principais vantagens do separador de fibra de vidro é sua elevada capacidade de retenção de eletrólitos, podendo absorver várias vezes o seu próprio peso, o que facilita a condução iônica entre os eletrodos. Além disso, sua estrutura altamente porosa, com porosidade entre 60% e 80% e espessura de aproximadamente $675\text{ }\mu\text{m}$, proporciona excelente capilaridade, conferindo estabilidade mecânica e prevenindo curtos-circuitos (CYTIVA, 2024).

O segundo separador foi o **Celgard® 2400**, um material microporoso fabricado a partir de polipropileno, conhecido por sua boa resistência química e mecânica, além de estabilidade térmica até $150\text{ }^\circ\text{C}$ (CELGARD LLC, 2021). Com espessura de $25\text{ }\mu\text{m}$ e porosidade de aproximadamente 41%, o Celgard 2400 apresenta diâmetro médio de poro de $0,043\text{ }\mu\text{m}$, favorecendo a condução eficiente de íons de lítio através do separador sem comprometer a separação física entre o ânodo e o cátodo (ZHANG, 2007). A baixa resistência elétrica interna deste material contribui para melhorar a eficiência energética das baterias, enquanto sua estrutura microporosa atua como barreira contra curtos-circuitos, garantindo segurança durante os ciclos eletroquímicos (SEH et al., 2016).

A escolha de utilizar ambos os separadores foi motivada por suas propriedades complementares. O separador de fibra de vidro, com sua alta resistência térmica e excelente capacidade de retenção de eletrólitos, é vantajoso em aplicações que exigem grande estabilidade mecânica e gestão eficiente de polissulfetos, fundamentais para o controle da migração iônica em LSBs (MANTHIRAM et al., 2013). Por outro lado, o Celgard 2400, com sua baixa resistência elétrica e elevada porosidade, promove uma condução iônica eficiente, podendo melhorar o desempenho eletroquímico e a eficiência de carga das baterias (PENG et al., 2017b). A avaliação do desempenho de ambos os separadores permite identificar qual deles oferece o melhor equilíbrio entre retenção de eletrólitos, estabilidade mecânica e condutividade iônica, contribuindo para a otimização das LSBs frente às matrizes carbonáceas utilizadas.

4.2 Síntese das Matrizes Carbonáceas

Nesta seção, será descrita a metodologia utilizada para a síntese de duas matrizes carbonáceas distintas: a de primeira geração, derivada de resíduos de casca de arroz (RHC) e obtida por meio de pirólise direta. A de segunda geração é baseada em carbono mesoporoso (CMK-3), sintetizado a partir de sílica mesoporosa SBA-15 e sacarose, em um processo de síntese mais complexo,

composto por duas etapas. Este processo visa melhorar as propriedades estruturais e aumentar a capacidade de retenção de enxofre. Serão apresentados os procedimentos experimentais específicos para a obtenção de cada uma dessas matrizes, bem como as condições reacionais otimizadas.

4.2.1 Síntese de Carbono de Casca de Arroz (RHC)

A síntese do carbono de primeira geração, denominado RHC (do inglês *Rice Husk Carbon*), foi realizada por meio da pirólise direta de cascas de arroz. O processo iniciou-se com a moagem das cascas de arroz utilizando um moinho de alta energia (Retsch MM400), operando a 16 Hz por 1 h. Após a moagem, o pó resultante foi submetido à carbonização em um forno tubular (MTI Corporation GSL-1100X) a 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, por um período de 2 h sob uma atmosfera controlada de argônio e hidrogênio (95% Ar e 5% H₂). Esse procedimento resultou na formação do RHC. O fluxograma do procedimento com imagens está apresentado na Figura 4.1.



FIGURA 4.1 – Esquema ilustrativo do processo de síntese do carbono duro da casca de arroz (Do autor).

4.2.2 Síntese de Carbono Mesoporoso (CMK-3)

A síntese do material de segunda geração, denominado CMK-3, foi realizada em duas etapas, começando com a produção do precursor SBA-15, seguida pela formação do CMK-3 propriamente dito. A síntese do CMK-3 foi otimizada com o objetivo de reduzir o conteúdo residual de sílica, buscando atingir uma proporção mínima de 90% de carbono para a amostra pura (determinada por TGA). Este processo otimizado foi adaptado a partir de métodos descritos na literatura (JI et al., 2009; JUN et al., 2000). Um fluxograma explicativo do processo pode ser visto na Figura 4.2.

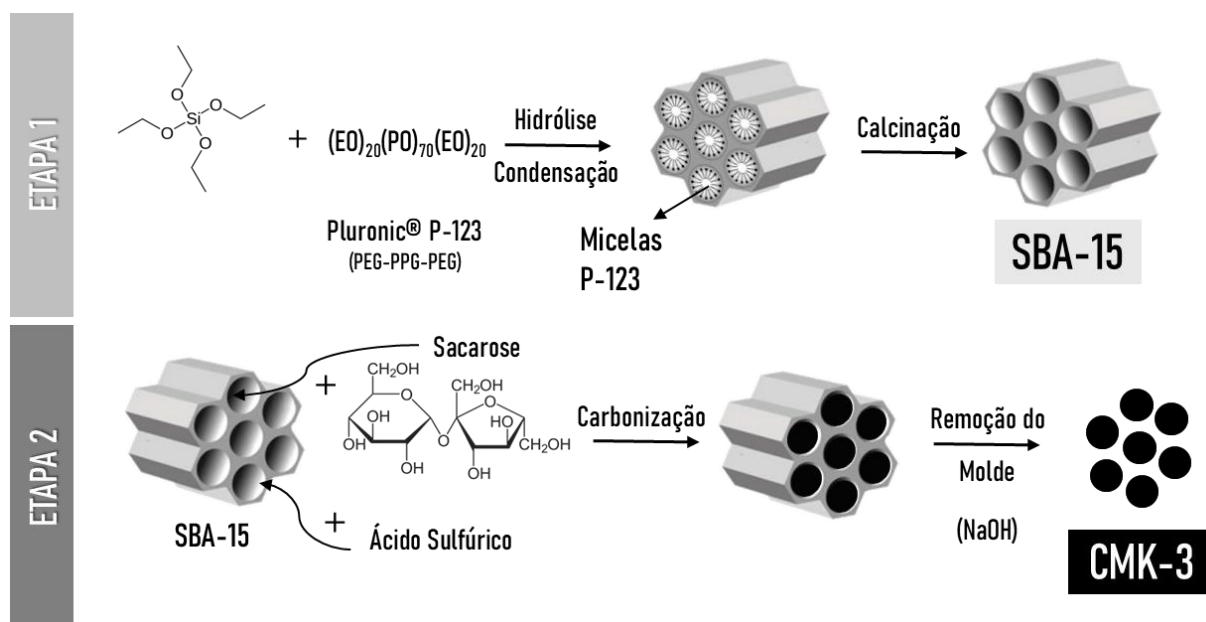


FIGURA 4.2 – Esquema ilustrativo do processo de síntese em duas etapas do carbono mesoporoso CMK-3 utilizando SBA-15 como precursor (Do autor).

Na primeira etapa do processo, foi sintetizada a estrutura mesoporosa de sílica SBA-15. Para isso, 0,10 mol de tetraetil ortossilicato (TEOS, Sigma-Aldrich®) foi adicionado a uma solução contendo 0,60 mol de ácido clorídrico (HCl) e 20 mol de água (H₂O), juntamente com 10 g do surfactante tribloco copolímero Pluronic P-123 (Sigma-Aldrich®). Essa mistura promove a formação de micelas e o rearranjo da rede sob aquecimento, facilitando a criação da estrutura mesoporosa de sílica. A mistura foi mantida a 40 °C por 40 h em estufa, seguida por um tratamento a 100 °C por 6 h. Após a filtração a vácuo, o produto foi seco sem lavagem e calcinado a 550 °C por 6 h, com uma taxa de aquecimento de 1 °C/min, em forno tipo mufla (Thermo Fisher Scientific Nabertherm™ L-E021K17N) em atmosfera ambiente. Esse processo resultou na formação da sílica mesoporosa SBA-15, utilizada como precursor na etapa subsequente.

Na segunda etapa, para a síntese do CMK-3, 1 g de SBA-15 foi misturado com uma solução de 1,25 g de sacarose e 0,14 g de ácido sulfúrico (H₂SO₄) em 5 g de água. A mistura foi submetida a um tratamento térmico a 160 °C por 6 horas, com uma taxa de aquecimento de 0,4 °C/min. Após o tratamento, o pó resultante, contendo sacarose parcialmente carbonizada e polimerizada, foi desagregado. Uma segunda solução foi preparada com 0,8 g de sacarose (obtida na etapa anterior), 0,09 g de ácido sulfúrico e 5 g de água, e a mistura foi novamente tratada a 160 °C por mais 6 h, sob a mesma taxa de aquecimento, em forno ventilado. Após o segundo tratamento térmico, o pó resultante foi carbonizado sob atmosfera de argônio (fluxo de 120 mL/min) a 900 °C por 6 h, com uma taxa de aquecimento de 1 °C/min em forno tubular (MTI Corporation GSL-1100X). O produto obtido após a carbonização consistia em um compósito de carbono e sílica.

Para remover o conteúdo residual de sílica, o compósito foi lavado três vezes com uma solução de NaOH 1 M em uma mistura 50%/50% (v/v) de

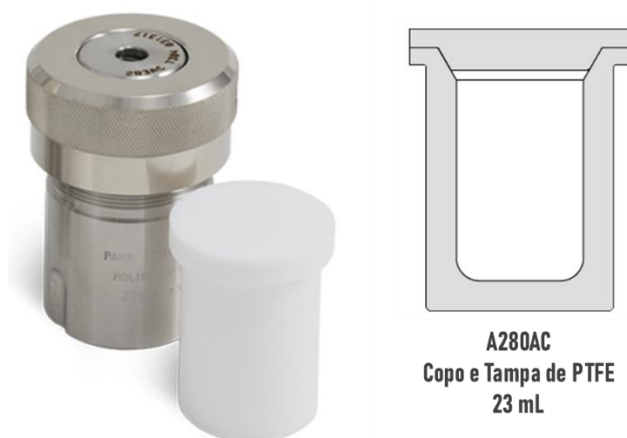
água e etanol. O processo de lavagem foi potencializado colocando a mistura em um recipiente grande em forno ventilado a 100 °C por 20 min, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e resfriamento natural. Após cada lavagem com hidróxido de sódio, foram realizadas lavagens adicionais com água. Finalmente, o produto foi lavado ao final cinco vezes com etanol e seco, resultando no material **CMK-3** otimizado, ou seja, com baixo teor de sílica, próximo a 8%.

Ressalta-se que, durante a otimização, com a realização de menos lavagens durante o processo (duas lavagens com NaOH, uma com água e três com etanol), obteve-se um material denominado **CMK-3_{SiO₂}**, proveniente das primeiras sínteses, que ainda retinha uma alta proporção de sílica, de aproximadamente 50% de acordo com a análise de TGA. Esse material, com maior quantidade de sílica residual, foi também avaliado para comparação com o CMK-3 de menor teor de sílica, para considerar o impacto da sílica na infiltração do enxofre, como foi exposto na seção de revisão bibliográfica.

4.3 Compósitos C-S: Metodologia de Infiltração de Enxofre nas Matrizes Carbonáceas

Os experimentos de infiltração de enxofre nas matrizes carbonáceas de RHC e CMK-3 foram realizados conforme descrito a seguir. Inicialmente, foi realizado um processo de moagem suave utilizando um moinho de bolas rotativo, operando a uma frequência de 60 rpm por 48 h. A mistura submetida à moagem consistia em carbono (RHC ou CMK-3) e enxofre elementar (Sigma-Aldrich®) em uma proporção de massa C:S de 1:2, ou seja, a mistura continha 66,67% de enxofre em peso. Para o processo de moagem, foram utilizadas esferas de vidro com diâmetro de 3 a 4 mm, na proporção de 70% de esferas para 30% da mistura C/S (percentual em peso).

Após a moagem, a mistura foi transferida para uma autoclave selada (modelo 4749, Parr Instrument Company) com um vaso interno de PTFE (Teflon®) de 23 mL (Figura 4.3) e submetida a um tratamento térmico em estufa ventilada a 165 °C por 2 h, com uma taxa de aquecimento de 1 °C/min. Esse procedimento teve como objetivo promover a infiltração do enxofre elementar na matriz de carbono. Tanto o selamento da autoclave quanto o tratamento térmico para infiltração foram realizados em ar atmosférico. A taxa de aquecimento controlada de 1 °C/min e o posicionamento estratégico da autoclave no centro da estufa foram implementados para garantir uma distribuição uniforme de temperatura dentro do sistema. Ressalta-se que, para todos os estudos deste trabalho, uma quantidade de 300 mg (C+S) foi usada por vez na autoclave de forma a garantir reprodutibilidade dos resultados.



Imagens retiradas do site oficial da Parr Instrument Company (reproduzidas com permissão formal). Disponível em: [https://www.parrinst.com/products/sample-preparation/acid-digestion/applications/hydrothermal-synthesis/]. Copyright © 2024 Parr Instrument Company, Moline, Illinois.

FIGURA 4.3 – Autoclave utilizada nos ensaios de infiltração de enxofre em matriz carbonácea. Temperatura e pressão máximas de operação de 250°C e 1800 psig ($\approx 122,48$ atm) (PARR®, 2024).

A seleção das faixas de temperatura para os estudos de infiltração de enxofre foi baseada em dados da literatura, que apontam a faixa ideal para infiltração de enxofre entre as temperaturas de 155 °C e 170 °C (WANG et al., 2013a). Assim, as temperaturas escolhidas para os experimentos de infiltração foram 155, 160, 165, 170, 185 e 200 °C. A variação de no mínimo 5° C considerada para o forno ventilado baseia-se na faixa típica de ± 2 a ± 5 °C observada nesses equipamentos, adotando o extremo superior da variação para uma estimativa mais conservadora.

A TGA preliminar do enxofre nas matrizes revelou dois principais fenômenos de perda: o primeiro ocorrendo até 300 °C, e o segundo de 300 °C até aproximadamente 450 °C. Esses eventos são atribuídos à liberação de enxofre das superfícies externa e interna da matriz carbonácea, respectivamente. Com base nesses resultados, foi desenvolvida uma metodologia para remover o enxofre infiltrado superficialmente, corroborada por estudos anteriores da literatura (LIN e LIANG, 2015). Esse método, com o objetivo de eliminar o enxofre superficial, envolveu o tratamento térmico das amostras sob atmosfera inerte a 300 °C por 3 h, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em um fluxo de 160 mL/min de argônio em forno tubular. Essa abordagem permitiu uma análise detalhada do comportamento da perda de enxofre, focando na remoção do enxofre superficial e mantendo o enxofre infiltrado mais profundamente nas amostras, de forma a avaliar a característica do enxofre retido preferencialmente em cada temperatura de infiltração.

Para as avaliações de desempenho eletroquímico (ciclos galvanostáticos), as amostras não foram submetidas ao procedimento de eliminação de enxofre, a fim de não perder material ativo do eletrodo. Entretanto, o estudo de eliminação de enxofre foi realizado para analisar o comportamento de perda em cada temperatura de infiltração, também considerando a presença ou

ausência de sílica, visando compreender melhor o processo de infiltração de enxofre, uma vez que este é o material ativo das LSBs.

4.4 Produção de Nanofibras Eletrofiadas de Nb₂O₅

A rota de obtenção do Nb₂O₅ adotada foi a síntese via eletrofiação seguida de calcinação. Este processo para a produção de nanofibras cerâmicas de Nb₂O₅ envolveu duas etapas principais: a preparação de uma solução polimérica contendo o precursor de nióbio e a eletrofiação dessa solução para obtenção das fibras poliméricas, seguida de calcinação para formar as fibras cerâmicas do óxido puro, com base em procedimento descrito na literatura (PRADO et al., 2021).

Inicialmente, foi preparada uma solução polimérica utilizando o polímero condutor PVA (álcool polivinílico) e o oxalato amoniacal de nióbio (OAN) como precursor de nióbio. Para a preparação, 3,2 g de PVA foram adicionados a 12 mL de água destilada em um recipiente sob agitação, em banho-maria mantido a aproximadamente 100 °C para facilitar a dissolução do polímero. A mistura foi agitada até completa dissolução, obtendo-se uma solução homogênea.

Posteriormente, o OAN foi adicionado à solução de PVA em diferentes proporções. As concentrações utilizadas variaram entre 30%, 40%, 50% e 60% em massa em relação ao PVA, correspondendo a concentrações de 6%, 8%, 10% e 12% m/V na solução total. Após a adição do OAN, 4 mL de ácido acético glacial (ACS) foram incorporados à solução sem aquecimento. O ácido foi utilizado para controlar a hidrólise dos íons Nb⁵⁺, evitando a formação de precipitados de hidróxido de nióbio (Nb(OH)₅), que poderiam comprometer a estabilidade da solução. A acidificação com o ácido acético garante que os íons Nb⁵⁺ permaneçam solúveis e estáveis, resultando em uma solução homogênea adequada para o processo de eletrofiação.

A solução polimérica preparada foi então submetida ao processo de eletrofiação para a formação das nanofibras. O sistema utilizado envolveu uma seringa de vidro (Artiglass Luer Slip 20 mL) conectada a uma agulha metálica (diâmetro de 1,2 mm), através da qual a solução foi ejetada (New Era Pump Systems Inc. NE-300) sob uma taxa de fluxo controlada de 1,5 mL/h. O campo elétrico aplicado, com uma tensão de 20 kV (Glassman High Voltage Inc. PS/FC60P2) e uma distância de trabalho de 10 cm entre a agulha e o coletor, promoveu a formação de nanofibras que foram coletadas em um substrato rotativo. O coletor rotativo operou a uma velocidade de 180 rpm, assegurando a deposição uniforme das fibras. Durante o processo de eletrofiação, a solução de PVA/OAN foi estirada e solidificada em forma de nanofibras à medida que o solvente evaporava, resultando na deposição controlada das nanofibras poliméricas sobre o coletor. Um esquema ilustrativo deste processo de eletrofiação é apresentado na Figura 4.4.

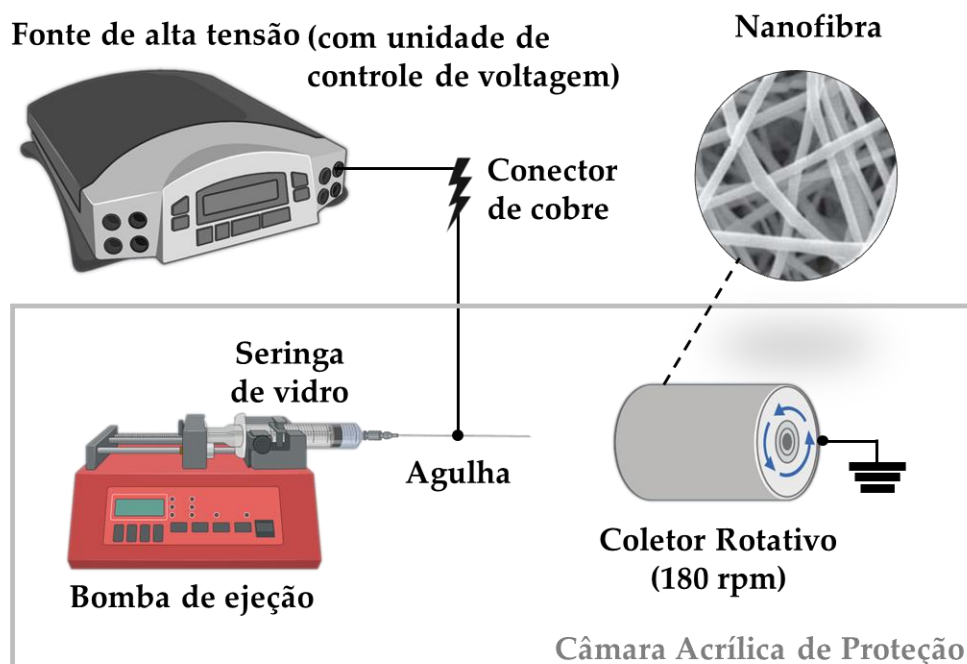


FIGURA 4.4 – Esquema ilustrativo do processo de eletrofiação utilizado (Do autor).

Após a eletrofiação, as fibras poliméricas obtidas foram submetidas a um tratamento térmico para que, a partir delas, fossem obtidas as fibras cerâmicas de Nb_2O_5 . O tratamento térmico foi realizado em uma mufla (EDG 1800), sob ar atmosférico. As amostras foram aquecidas a uma taxa de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $600\text{ }^\circ\text{C}$, sendo mantidas nessa temperatura por 2 h. Esse tratamento resultou na decomposição do PVA e na formação do óxido de nióbio (Nb_2O_5), originando as nanofibras cerâmicas.

4.5 Montagem das *Coin Cells*

As avaliações finais focaram no desempenho dos materiais otimizados e infiltrados com enxofre em testes de ciclagem galvanostática com limitação de potencial (GCPL) e ensaios de voltametria cíclica. Para realizar essas avaliações, as *coin cells* de Li-S foram montadas dentro de uma *glovebox* (LABstar Pro MBraun) preenchida com argônio.

Para a obtenção dos eletrodos, a seguinte composição foi utilizada: 80% de material ativo (compósito C-S), 10% de aditivo condutor carbônico (*carbon black*, Super P) e 10% de ligante (Polifluoreto de vinilideno, PVDF). Os eletrodos foram preparados homogeneizando esses componentes por 20 min em almofariz, com uma massa total de sólidos de 200 mg, utilizando entre 1,0 e 1,1 mL de N-Metil-2-pirrolidona (NMP) como solvente. O material ativo C-S, contendo 66,6% de enxofre em massa, foi previamente infiltrado antes da montagem dos eletrodos, conforme descrito na seção 4.3.

A suspensão preparada foi aplicada sobre uma folha de alumínio utilizando um *mini tape casting coater* com plataforma de vácuo (MSK-AFA-HC100, MTI Corporation), com uma espessura controlada de $200\text{ }\mu\text{m}$. A folha de alumínio utilizada como substrato apresentava uma massa de tara de 3,2 mg para

um diâmetro de 10 mm. A montagem do eletrodo sobre a folha de alumínio é apresentada na Figura 4.5, que ilustra as etapas antes (Figura 4.5a) e depois (Figura 4.5b) da deposição da suspensão. Após a aplicação, os eletrodos foram secos a 50 °C por 2 h na plataforma para garantir a completa evaporação do solvente. Posteriormente, os eletrodos com 10 mm de diâmetro foram cuidadosamente cortados para utilização nos experimentos subsequentes.



FIGURA 4.5 – Esquema de obtenção dos eletrodos em folha de alumínio: (a) antes e (b) depois da deposição da suspensão (Do autor).

Todos os componentes das coin cells, incluindo eletrodos e separadores, foram submetidos a secagem a vácuo (Figura 4.6) em condições de temperatura controlada, com o objetivo de remover qualquer traço de umidade residual antes da inserção na *glovebox*. A secagem foi realizada a 120 °C para componentes sem enxofre e a 50 °C para componentes contendo enxofre. O procedimento padrão consistia em uma secagem mínima de 4 h para os componentes a 120 °C, enquanto os componentes que requeriam temperaturas mais baixas (como os separadores Celgard® e os eletrodos contendo enxofre) eram secos a 50 °C por um período prolongado, geralmente durante a noite, totalizando cerca de 12 h. O sistema de secagem a vácuo utilizado, composto por um tubo de secagem e um forno de vidro (Büchi® Glass Oven B-585), acoplado a uma bomba de vácuo rotativa de palhetas, é ilustrado na Figura 4.6.



FIGURA 4.6 – Esquema do sistema de secagem a vácuo Büchi® com controle de temperatura para os componentes das baterias (Do autor).

A Carga de Enxofre das amostras, uma métrica fundamental, foi calculada com base na razão entre a massa de enxofre presente no eletrodo e a área do eletrodo. A massa total do eletrodo após secagem foi de $4,8 \text{ mg} \pm 0,2 \text{ mg}$. Considerando que a massa da folha de alumínio de 10 mm de diâmetro utilizada como substrato foi de 3,2 mg, a massa dos componentes do eletrodo foi obtida subtraindo-se essa tara da massa total. Desse valor, 80% correspondem ao compósito carbono-enxofre (C-S), dos quais 66% é massa de enxofre puro (pós infiltração). O eletrodo foi cortado com um diâmetro de 10 mm, resultando em uma área circular de aproximadamente $0,785 \text{ cm}^2$. Com base nesses dados, a carga de enxofre foi calculada pela fórmula da Equação 4.1:

$$\text{Carga de Enxofre} = \frac{\text{Massa de Enxofre (mg)}}{\text{Área do Eletrodo (cm}^2\text{)}} = \frac{(M_{\text{eletrodo}} - 3.2) * 0.8 * 0.66}{A_{\text{eletrodo}}} \quad (1)$$

Sendo assim, a carga de enxofre média para os eletrodos deste trabalho foi de aproximadamente $1,1 \text{ mg/cm}^2$.

O diagrama esquemático do processo de montagem das *coin cells* para os testes de ciclagem galvanostática com limitação de potencial (GCPL) é mostrado na Figura 4.7, detalhando a metodologia utilizada para a preparação das baterias *coin cell* para os testes eletroquímicos. O eletrólito utilizado foi composto por uma solução de 1:1 (v/v) de DOL e DME, contendo 1 M de LiTFSI e 0,4 M de LiNO_3 , cuja metodologia de obtenção foi detalhada na seção 4.1.1. A montagem das *coin cells* foi finalizada utilizando uma máquina de crimpagem (MTI Corporation MSK-110 Hydraulic Crimping Machine), aplicando uma pressão entre 50 e 70 kgf/cm^2 (MPa).

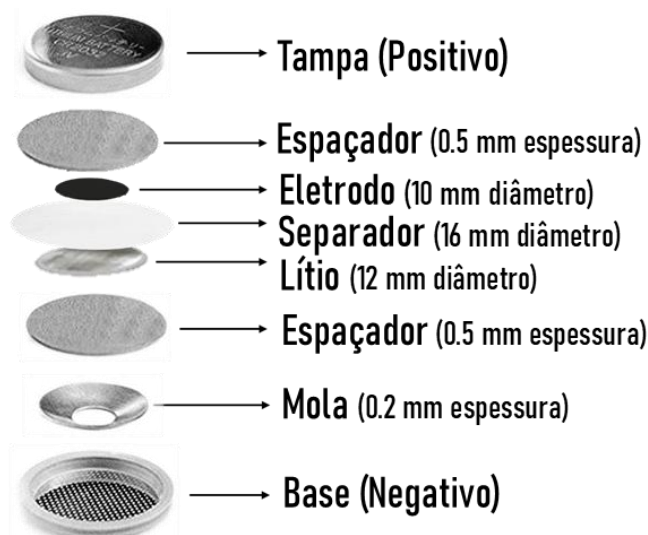


FIGURA 4.7 – Esquema de montagem das LSBs do tipo *coin cells* (Do autor).

Além disso, para as análises finais realizadas nos eletrodos de RHC, foi aplicada uma suspensão de nanofibras de nióbio (previamente sintetizadas conforme metodologia descrita na seção 4.4) com o objetivo de avaliar o impacto dessas nanofibras na superfície dos eletrodos de RHC/S. Nesse processo, 1,5 mg de nanofibras foram dispersas em 600 μL de etanol. Após alcançar a dispersão completa das nanofibras, 20 μL dessa solução foram aplicados à superfície dos eletrodos já montados. Após a evaporação completa do etanol, os eletrodos foram secos conforme os procedimentos padrões descritos anteriormente, e as *coin cells* foram montadas conforme os protocolos de rotina. Como a massa de material ativo em um eletrodo é de aproximadamente 0,85 mg, esse método teve como objetivo adicionar uma massa de nanofibras de cerca de 5% em relação ao material ativo, funcionando como um aditivo de superfície nas baterias.

4.6 Caracterização dos Materiais

As técnicas, parâmetros e equipamentos utilizados nas caracterizações dos materiais serão descritos nesta seção. Para garantir a consistência dos nomes, adotaram-se as siglas em inglês para todas as técnicas, uma vez que são as mais comumente utilizadas.

4.6.1 Difração de Raios-X (XRD)

A técnica de difração de raios-X (XRD, *X-Ray Diffraction*) é uma ferramenta eficaz para caracterizar a estrutura de materiais cristalinos, fundamentando-se na interação dos raios-X com os átomos organizados de maneira ordenada em um cristal. Quando um feixe de raios-X incide sobre uma amostra, ele é difratado ao interagir com os planos atômicos, produzindo padrões de interferência específicos para cada material cristalino, conforme descrito pela Lei de Bragg, cuja fórmula é mostrada na Equação 4.2:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (4.2)$$

onde n representa um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre planos cristalinos e θ é o ângulo de incidência da radiação (CULLITY e STOCK, 2001). Esse fenômeno ocorre quando há alinhamento adequado dos planos cristalinos para que o feixe de raios-X cause interferência construtiva, gerando picos de intensidade no detector. Tais picos, específicos para cada fase cristalina, são coletados pelo detector e formam um difratograma característico que revela a estrutura cristalina da amostra (KLUG e ALEXANDER, 1974).

A XRD é amplamente aplicada para identificar fases cristalinas e verificar a pureza de materiais, permitindo também a determinação dos parâmetros de rede e a simetria cristalina. Cada material cristalino possui um padrão de difração único, que pode ser comparado com bancos de dados para identificação das fases presentes na amostra (JENKINS e SNYDER, 1996). Além disso, a técnica permite determinar a simetria da estrutura, como cúbica, tetragonal ou ortorrômbica, pela análise da posição e intensidade dos picos de difração (WARREN, 1969).

O equipamento utilizado para a XRD geralmente inclui um tubo gerador de raios-X, com radiação Cu-K α (comprimento de onda de 1,5418 Å), uma fonte de alta tensão e um detector. Durante o experimento, o ângulo de incidência é variado enquanto o detector registra a intensidade dos raios-X difratados, gerando um gráfico de intensidade versus ângulo, que é chamado de difratograma. Esse gráfico fornece informações essenciais sobre a distância interplanar e outras características estruturais que permitem deduzir a estrutura cristalina do material (BRAGG e THOMSON, 1913; GATES-RECTOR e BLANTON, 2019).

As informações obtidas por esta técnica são cruciais em diversas áreas da ciência dos materiais, química e física, para investigar propriedades fundamentais de materiais, validar sínteses e entender melhor a organização interna dos cristais. A técnica é robusta e versátil, proporcionando esclarecimentos que vão desde a simples identificação de fases até a compreensão da simetria e da organização do material.

A técnica também é amplamente utilizada para a caracterização estrutural de materiais carbonáceos, ainda que com estrutura amorfa ou semicristalina, como é o caso de muitos materiais utilizados como hospedeiros de enxofre em LSBs (GUO et al., 2011; JI et al., 2009; MANTHIRAM et al., 2013; SEH et al., 2016). Para materiais carbonáceos amorfos, como aqueles derivados de biomassa ou precursores poliméricos, são visualizados padrões difusos em vez de picos agudos que, por sua vez, são os mais comuns e típicos de estruturas cristalinas. Esses padrões difusos, conhecidos como halos, são característicos de

estruturas com pouca ou nenhuma organização cristalina e são importantes para inferir a desordem, neste caso, das camadas de carbono (WARREN, 1969).

Os carbonos amorfos aplicados em LSBs, que são muitas vezes derivados de casca de avelã, lignina ou outros precursores biológicos, apresentam dois principais halos amorfos nos difratogramas. O primeiro halo, centrado em torno de $2\theta \approx 20^\circ$, é atribuído ao plano (002) das camadas grafíticas, e está relacionado ao espaçamento entre as camadas de grafeno. Esse halo indica uma ordem limitada no empilhamento dessas camadas (DAHN et al., 1995; ROBERTSON, 1986). Já o segundo halo, localizado em torno de $2\theta \approx 43^\circ$, é associado ao plano bidimensional basal (10), representando a extensão lateral das camadas grafíticas, o que reflete a ordem dentro do plano das camadas de carbono. A notação (10) no difratograma de materiais carbonáceos representa os planos prismáticos do sistema hexagonal da grafita, sendo uma simplificação da notação completa de Miller-Bravais ($hkil$), onde o índice i é omitido por ser redundante ($i = -(h + k)$) e o índice l não é necessário para descrever a estrutura dentro das camadas. Ele reflete a ordem lateral das folhas grafíticas e é essencial para caracterizar o grau de grafitização do material. (DRESSELHAUS e DRESSELHAUS, 1981; INAGAKI e KANG, 2014).

Os carbonos aplicados como hospedeiros de enxofre em LSBs frequentemente apresentam uma mistura de regiões amorfas e ordenadas. As regiões amorfas são desordenadas, proporcionando defeitos e sítios ativos que facilitam a adsorção dos polissulfetos de enxofre. Isso ajuda a mitigar o efeito *shuttle*, que ocorre quando os polissulfetos migram entre o ânodo e o cátodo, prejudicando a eficiência coulômbica e a vida útil da bateria (LI et al., 2014b; MANTHIRAM et al., 2013).

Por outro lado, as regiões ordenadas ou grafitizadas melhoram a condutividade elétrica do material. A presença de camadas de grafeno mais organizadas proporciona caminhos contínuos para o transporte de elétrons, facilitando as reações redox do enxofre durante os ciclos de carga e descarga (WANG et al., 2002). Materiais com maior grau de ordenação também tendem a ser estruturalmente mais estáveis, permitindo uma maior durabilidade ao longo de múltiplos ciclos.

A vantagem de carbonos mais ordenados em relação aos carbonos de pirólise direta está no equilíbrio entre essas duas características. Carbonos amorfos derivados de biomassa por pirólise direta tendem a ter uma alta porosidade e boa adsorção de polissulfetos, mas carecem de condutividade elétrica eficiente devido à ausência de regiões grafíticas (LI et al., 2014a). Isso pode resultar em boas capacidades de armazenamento de enxofre inicialmente, mas com menor eficiência e durabilidade ao longo dos ciclos.

Sendo assim, carbonos que apresentam uma combinação de regiões amorfas e ordenadas potencialmente oferecem o melhor desempenho em LSBs. As regiões amorfas ajudam a reter polissulfetos e a aumentar a estabilidade da bateria, enquanto as regiões ordenadas fornecem condutividade e resistência estrutural necessárias para ciclos prolongados de carga e descarga (SU e

MANTHIRAM, 2012). A análise de XRD, ao auxiliar a elucidar essas características, é uma ferramenta fundamental para otimizar a estrutura interna dos carbonos utilizados nesse tipo de aplicação.

4.6.1.1 C-WAXS

O algoritmo C-WAXS, gentilmente cedido pelo Prof. Dr. Sergio Brutti (Universidade Sapienza de Roma, Roma, Itália), foi desenvolvido em Excel/Macro e é usado para análise de estruturas de carbono desordenado com base principal no algoritmo inicial descrito por Ruland e Smarsly (RULAND e SMARSLY, 2002). O C-WAXS foi fundamentado em diversas fontes da literatura, abordando desde o espalhamento de raios-X em carbonos não grafíticos até investigações sobre porosidade submicroscópica e separação de componentes coerentes e incoerentes no espalhamento (*scattering*). Esse algoritmo permite obter informações valiosas sobre a organização dos átomos e a existência de domínios pseudo-grafíticos em materiais carbonáceos.

A base teórica para o desenvolvimento do algoritmo C-WAXS está amplamente descrita e consolidada na literatura. Ruland e Smarsly (RULAND e SMARSLY, 2002) apresentaram um método aprimorado para avaliar o espalhamento de carbonos não grafíticos, utilizando raios-X para identificar a presença de domínios cristalinos e amorfos. Bale e Schmidt (BALE e SCHMIDT, 1984) investigaram o espalhamento em sistemas com porosidades submicroscópicas, utilizando técnicas de espalhamento de ângulo pequeno, o que forneceu informações sobre as propriedades fractais das interfaces de materiais de carbono. Além disso, Ruland (RULAND, 1964) descreveu a separação entre as componentes coerentes e incoerentes do espalhamento de raios-X de Compton, o que é essencial para distinguir entre as diferentes contribuições ao sinal total observado.

No contexto de intensidade de difração, Brown et al. (BROWN et al., 2006) discutiram a intensidade dos difratogramas utilizando tabelas internacionais para cristalografia, fornecendo uma base importante para a interpretação dos resultados experimentais. Faber e colaboradores (FABER et al., 2014b) também realizaram estudos detalhados sobre a microestrutura de carbonos desordenados, utilizando métodos de análise avançada de WAXS (Wide-Angle X-Ray Scattering), para compreender como o grau de desordem afeta o espalhamento dos raios-X. Ruland (RULAND, 1971) discutiu o espalhamento de baixo ângulo em sistemas de duas fases, como carbono e poros, determinando a importância das variações sistemáticas da Lei de Porod. Esse conhecimento é essencial para descrever o espalhamento oriundo de interfaces bem definidas ou de transições difusas. Todas as equações que são bases teóricas ao C-WAXS serão elucidadas a seguir.

A intensidade experimental medida ou observada (I_{obs}) em um experimento padrão de difração é representada pela Equação 4.3:

$$I_{obs} = k \cdot A \cdot P (I_{cu} \otimes h_b) \quad (4.3)$$

onde k é uma constante de normalização relacionada à detecção do espalhamento, A é o fator de absorção e P é o fator de polarização. A distribuição teórica da intensidade, I_{cu} , é normalizada em unidades de elétron por átomo de carbono, enquanto h_b representa o alargamento instrumental normalizado. A convolução, representada por $\otimes$, entre I_{cu} e h_b é uma etapa importante para ajustar o efeito do alargamento dos picos de difração devido ao equipamento utilizado (RULAND e SMARSLY, 2002).

Em uma primeira aproximação, considera-se que o produto $k \cdot A \cdot P$ é uma constante de normalização dependente do experimento, que é então representada por k_{instru} . Além disso, o efeito do alargamento instrumental h_b é considerado pequeno em comparação com os sinais de espalhamento dos materiais estudados, alterando apenas de forma marginal o formato dos picos. Ou seja, matematicamente $(I_{cu} \otimes h_b) = I_{cu}$. Assim, a Equação 4.3 pode ser simplificada para a Equação 4.4:

$$I_{obs} = k_{instru} \cdot I_{cu} \quad (4.4)$$

Além disso, a intensidade teórica total I_{cu} é composta pela soma das intensidades coerente I_{coh} e incoerente I_{incoh} (RULAND, 1964), conforme a Equação 4.5:

$$I_{obs} = I_{coh} + I_{incoh} \quad (4.5)$$

A intensidade do espalhamento incoerente I_{incoh} , por sua vez, é descrita pela relação da Equação 4.6:

$$I_{incoh} = f_c^2 \cdot I_{Compton}(s) \quad (4.6)$$

onde f_c é o fator de espalhamento atômico para o carbono e $I_{Compton}(s)$ descreve a dependência da intensidade incoerente em função do vetor de espalhamento s , que é obtido através da divisão $(2 \cdot \sin\theta)$ por (λ) , sendo λ o comprimento de onda do raio-X incidente e θ o ângulo de Bragg (BROWN et al., 2006; RULAND, 1964).

Por outro lado, a intensidade do espalhamento coerente I_{coh} é dada pela Equação 4.7:

$$I_{coh} = f_c^2 \cdot (I_{porosity} + (1 - C_n) \cdot (I_{interlayer} \cdot D(s) + I_{intralayer} - 1) + 1) \quad (4.7)$$

onde $I_{porosity}$ refere-se ao sinal de interferência originado pelo espalhamento coerente de porosidades com bordas fractais, enquanto C_n representa a fração molar de átomos de carbono não organizados (amorfo). O termo $I_{interlayer}$ corresponde ao sinal de interferência entre átomos em diferentes camadas de grafeno empilhadas, ou seja, o conjunto de reflexões $(00l)$ em estruturas semelhantes ao grafite, e o termo $I_{intra-layer}$ ao sinal de interferência entre átomos na mesma camada de grafeno, ou seja, o conjunto de reflexões (hk) em estruturas semelhantes ao grafite. A função de desordem $D(s)$ leva em consideração o movimento térmico das camadas ao longo da direção de empilhamento (RULAND, 1967; RULAND e SMARSLY, 2002).

A interferência causada pela porosidade $I_{porosity}$ pode ser descrita pela Equação 4.8:

$$I_{porosity} = \frac{b_0}{(2\pi)^3 \cdot s^4} + b_1 \cdot \frac{(2\pi)^2}{s^2} \quad (4.8)$$

Onde b_0 é o parâmetro da Lei de Porod, que descreve o espalhamento devido à coexistência de duas fases com diferentes densidades eletrônicas (por exemplo, carbono e vazios), e b_1 é o parâmetro de flutuação 1D de Porod, que descreve variações na densidade na fronteira do carbono ou entre fases mal definidas (RULAND, 1971).

A interferência entre camadas $I_{interlayer}$ é calculada assumindo um empilhamento colunar ao longo da direção $(00l)$, de acordo com a Equação 4.9:

$$I_{interlayer} = \frac{n_0}{2\pi \cdot s^2 \cdot S_0} \cdot (1 + \eta \cdot (I_{1D}(s) - 1)) \quad (4.9)$$

onde n_0 representa o número de átomos de carbono dentro da mesma camada de grafeno na célula unitária hexagonal do grafite (igual a 2), S_0 é a área da camada de grafeno na célula unitária (Equação 4.10, em que l_{CC} é a distância da ligação C-C no plano da camada de grafeno), e η é uma constante relacionada à uniformidade do empilhamento das camadas de grafeno, em que $\eta = 0$ representa empilhamento completamente aleatório e $\eta = 1$ representa camadas idênticas perfeitamente empilhadas (RULAND e SMARSLY, 2002).

$$S_0 = \frac{3\sqrt{3}}{2} \cdot l_{cc}^2 \quad (4.10)$$

O sinal de interferência $I_{1D}(s)$ pode ser calculado pela Equação 4.11 (RULAND e SMARSLY, 2002):

$$I_{1D}(s) = \int_0^\infty P(a_3) e^{-s^2 a_3^2} da_3 \quad (4.11)$$

Nesta equação, $I_{1D}(s)$ é o resultado da integração sobre a distribuição contínua de distâncias entre camadas a_3 , onde $P(a_3)$ representa a distribuição gaussiana das distâncias entre camadas no mesmo domínio. As camadas de grafeno são consideradas paralelas, com uma distância média entre elas denotada por a_3 , e a distribuição segue uma função gaussiana com valor médio a_3 e desvio padrão σ_3 . A integração acima leva em conta as variações nas distâncias ao longo das camadas, refletindo as características estruturais do material.

O tamanho esperado do domínio de empilhamento cristalino é representado por L_d , e esse tamanho segue uma distribuição gama, com valor esperado L_d e parâmetro de forma μ . A variabilidade do tamanho dos domínios é descrita pela raiz quadrada da variância do tamanho esperado do domínio de empilhamento (σ_{L_d}). Além disso, a polidispersidade do tamanho do empilhamento ($k_c = 1/\mu$) indica o grau de homogeneidade do empilhamento dentro de um domínio cristalino: valores próximos a zero indicam um empilhamento altamente homogêneo, enquanto valores próximos a um indicam empilhamento completamente aleatório (RULAND e SMARSLY, 2002).

Essas considerações sobre o empilhamento das camadas de grafeno são fundamentais para compreender a organização estrutural do material. A variabilidade nas distâncias entre as camadas e nos tamanhos dos domínios influencia diretamente o espalhamento dos raios-X, proporcionando uma descrição mais precisa da estrutura do material. O uso dessas distribuições contínuas permite modelar as flutuações que ocorrem na organização dos domínios, resultando em uma análise mais robusta dos dados experimentais.

Para considerar os efeitos do movimento térmico das camadas empilhadas, a função de desordem $D(s)$ segue uma expressão similar ao modelo de Debye-Waller, e é mostrada na Equação 4.12:

$$D(s) = e^{-A(s)} \quad (4.12)$$

Onde $A(s)$ é igual a $4\pi^2 \cdot u_{32} \cdot s^2$, em que u_{32} representa o desvio quadrático médio da posição das camadas ao longo da direção (002), considerando médias temporais e espaciais (RULAND, 1967; RULAND e SMARSLY, 2002).

A interferência intracamada $I_{intralayer}$ pode ser calculada utilizando a Equação 4.13, assumindo sinais provenientes de uma distribuição bidimensional plana semelhante ao grafeno (RULAND e SMARSLY, 2002):

$$I_{intralayer} = \frac{1}{n_0 \cdot S_0} \cdot \sum (m_{hk} \cdot F_{hk}^2 \cdot J_{hk}(s)) \quad (4.13)$$

onde o somatório é realizado sobre todos os índices (hk), exceto (00). Neste contexto, n_0 representa o número de átomos de carbono dentro da mesma camada de grafeno na célula unitária hexagonal, enquanto S_0 é a área da célula unitária do grafeno. O termo m_{hk} refere-se à multiplicidade do sinal para a reflexão (hk),

sendo que m_{h0} e m_{hh} têm valor 6, enquanto para os demais casos, m_{hk} assume o valor 12. Já os fatores de estrutura F_{hk}^2 são originados pela camada bidimensional de grafeno, onde F_{hk} é igual a 2 se $(h - k) = 3n$ e igual a 1 para os demais casos.

O perfil normalizado da reflexão $J_{hk}(s)$ também é necessário para determinar a interferência intracamada. O perfil normalizado para cada reflexão (hk) pode ser calculado usando a Equação 4.14 (RULAND e SMARSLY, 2002), assumindo uma distribuição de tamanho de Cauchy para os domínios de grafeno, centrada em L_a e com meia largura à meia altura (HWHM) de $L_a/2,157$, conforme descrito por Ruland (RULAND, 1967).

$$J_{hk}(s) = \left(\frac{1}{4s}\right) \cdot \left(\frac{L_a}{\pi \cdot s}\right)^{1/2} \cdot F(z) \quad (4.14)$$

Nesta expressão, L_a é o valor central da distribuição de Cauchy que representa o tamanho do domínio de grafeno. A função $F(z)$ é uma função de Bessel de primeira espécie e ordem zero, dada pela Equação 4.15:

$$F(z) = \left(\frac{\sqrt{z^2 + 1} + z}{z^2 + 1}\right)^{1/2} \quad (4.15)$$

sendo a variável z definida pela Equação 16:

$$z = \frac{\pi \cdot L_a}{2s} \cdot \left(s^2 - s_{hk}^2 - \frac{1}{\pi^2 L_a^2}\right) \quad (4.16)$$

onde s_{hk} é a distância da reflexão (hk) a partir da origem no espaço recíproco, e calculada pela Equação 4.17:

$$s_{hk} = \frac{1}{3 \cdot l_{cc}} \cdot (h^2 + k^2 + h \cdot k) \quad (4.17)$$

em que, novamente, l_{cc} é a distância da ligação entre os átomos de carbono na estrutura hexagonal do grafeno.

A partir das equações apresentadas, uma base teórica consistente é consolidada para a análise da microestrutura de carbonos desordenados e para a interpretação dos dados experimentais obtidos por meio de XRD. Elas permitem a caracterização da presença de domínios gráficos e amorfos, bem como a determinação do grau de desordem estrutural e da existência de porosidade no material. O uso destas equações integradas ao algoritmo C-WAXS em Excel/Macro, fundamentado em trabalhos clássicos da área (BALE e SCHMIDT, 1984; BROWN et al., 2006; CRAIEVICH e DE DUJOVNY, 1973; FABER et al., 2014b; RULAND, 1964, 1967, 1971; RULAND e SMARSLY, 2002), é uma importante ferramenta para descrever a complexidade estrutural de materiais carbonáceos de forma precisa e robusta a partir de difratogramas experimentais (espalhamento de raios-X) (DEWA et al., 2017; FABER et al., 2014a; HÄRMAS et al., 2021).

De forma sucinta, os principais parâmetros de interesse obtidos pelo ajuste do C-WAXS, bem como sua breve descrição, são mostrados na Tabela 4.2.

TABELA 4.2 – Parâmetros chave que podem ser obtidos a partir do C-WAXS (Do autor).

PARÂMETRO	DESCRIÇÃO
a_3	Distância entre as camadas de grafeno empilhadas na direção (001)
L_c	Altura do empilhamento de grafeno
L_a	Extensão dos planos de grafeno
l_{CC}	Distância de ligação C-C
C_n	Fração molar de carbono amorfo

De forma gráfica representativa, estes parâmetros podem ser visualizados através da Figura 4.8.

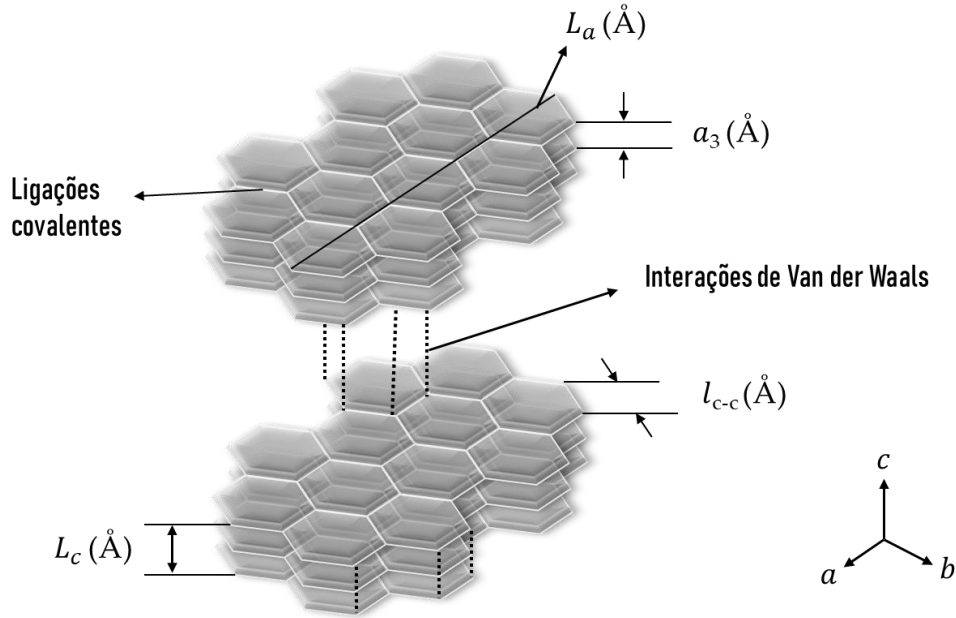


FIGURA 4.8 – Esquema ilustrativo dos planos de grafeno, com indicação dos parâmetros estruturais obtidos pelo ajuste C-WAXS (Do autor).

Por fim, é fundamental avaliar a qualidade do ajuste entre os dados experimentais obtidos a partir do espalhamento de raios-X e o modelo teórico previsto. Para isso, utilizam-se métricas estatísticas como χ^2 e R_{Bragg} , que permitem quantificar o quanto o modelo teórico se ajusta aos dados experimentais. O fator R_{Bragg} foi a principal métrica utilizada no C-WAXS para avaliar a qualidade do ajuste, e é calculado pela Equação 4.18:

$$R_{Bragg} (\%) = \frac{\sum_i |I_{obs,i} - I_{calc,i}|}{\sum_i I_{obs,i}} \cdot 100 \quad (4.18)$$

onde $I_{obs,i}$ é a intensidade observada experimentalmente para o reflexo i , $I_{calc,i}$ é a intensidade calculada teoricamente para o mesmo reflexo i , considerando que o somatório é realizado sobre todos os reflexos considerados no modelo.

Valores de R_{Bragg} menores que 10% indicam que o ajuste convergiu bem e que há uma boa correspondência entre os dados experimentais e o modelo teórico. O R_{Bragg} é uma métrica amplamente utilizada em análises de XRD, como no refinamento de Rietveld, para validar a consistência e convergência de ajuste do modelo ajustado aos dados experimentais (MCCUSKER et al., 1999; R. A. YOUNG, 1981; TENCÉ-GIRAULT et al., 2019).

4.6.1.2 Difração de Raios-X de Baixo Ângulo (LA-XRD)

A técnica de difração de raios-X de baixo ângulo (LA-XRD, *Low-Angle X-Ray Diffraction*) é amplamente utilizada para a caracterização de materiais mesoporosos, como SBA-15 e CMK-3, bem como de estruturas amorfas com periodicidade (ZHAO et al., 1998). Mesmo em materiais porosos que não apresentam alta cristalinidade, como aqueles de natureza amorfa, a técnica consegue identificar a ordenação periódica em escala nanométrica (JUN et al., 2000; RYOO et al., 2001). Isso é possível porque, embora a estrutura global não siga uma rede cristalina convencional, os poros ou regiões internas organizadas periodicamente produzem um padrão difrativo característico, que pode ser observado em ângulos baixos (geralmente $2\theta < 5^\circ$) (GIERSZAL et al., 2005; RYOO et al., 2001). Assim, a técnica revela informações sobre o espaçamento e a organização dos poros, sendo fundamental para a avaliação estrutural e organizacional desses materiais.

No caso de materiais como a sílica mesoporosa SBA-15 e o carbono mesoporoso CMK-3, esta técnica é particularmente eficaz para revelar a periodicidade hexagonal dos poros mesoporosos. O pico mais proeminente identificado é o do plano (100), que está diretamente relacionado à organização hexagonal dos poros na sílica mesoporosa ordenada (SBA-15) (ZHAO et al., 1998). Além desse pico, outros como (110) e (200) podem aparecer, reforçando a ordenação interna (RYOO et al., 2001). Esses picos permitem calcular a distância entre os poros adjacentes utilizando a equação de Bragg rearranjada, apresentada na fórmula da Equação 4.19.

$$d_{100} = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta_{100})} \quad (4.19)$$

Na equação apresentada, d_{100} é a distância entre os planos (100), λ é o comprimento de onda da radiação incidente utilizada e θ_{100} é o centro do ângulo de difração correspondente ao plano (100). Como mencionado, esta equação é derivada da Lei de Bragg, que relaciona o ângulo de incidência e o comprimento de onda com as distâncias interplanares (BRAGG e THOMSON, 1913).

Essa distância interplanar é importante para determinar a distância entre poros adjacentes em um material organizado. Na sílica mesoporosa SBA-15, por exemplo, os picos de difração são associados à presença de poros organizados em uma rede hexagonal do tipo $p6mm$, onde estes poros estão dispostos de maneira paralela (ZHAO et al., 1998). O valor obtido para a distância

interplanar correspondente ao pico (100) nessa estrutura é geralmente entre 7 e 12 nm, dependendo das condições de síntese (GIERSZAL et al., 2005; JUN et al., 2000; RYOO et al., 2001).

No CMK-3, que é um carbono mesoporoso derivado da sílica mesoporosa SBA-15, a técnica de baixo ângulo permite avaliar a replicação da estrutura original de sílica. Assim como na sílica, a análise de difração revela picos em ângulos baixos que indicam a replicação da periodicidade dos poros. A capacidade da técnica de difração em baixos ângulos em caracterizar a organização periódica de estruturas amorfas ou semicristalinas torna essa técnica especialmente útil na análise de materiais que mantêm uma mesoporosidade ordenada, mas não apresentam uma estrutura cristalina convencional (JUN et al., 2000; RYOO et al., 2001).

Essa caracterização é crucial para a avaliação da qualidade da síntese e da integridade estrutural dos materiais mesoporosos, especialmente em aplicações como armazenamento de energia e catálise (XIN e SONG, 2015). Nesses casos, a acessibilidade e a regularidade dos poros impactam diretamente no desempenho do material. A análise permite, portanto, uma medição precisa dessas distâncias interplanares e uma avaliação da mesoporosidade, fazendo com que esta técnica seja uma ferramenta de avaliação dos materiais de grande relevância (JUN et al., 2000; RYOO et al., 2001; SZCZĘŚNIAK et al., 2021; XIN e SONG, 2015; ZHAO et al., 1998).

4.6.1.3 Configuração Experimental, Instrumentação e Análise de Dados

As análises de XRD das matrizes carbonáceas (RHC e CMK-3) foram realizadas utilizando um difratômetro de pós Panalytical X'Pert Pro, no intervalo de varredura de 10 a 80 graus, com passo de 0,02 graus, tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. Foi utilizada a radiação K_{α} do cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e um filtro de níquel para minimizar a interferência da radiação K_{β} .

Os difratogramas das matrizes amorfas foram processados pelo algoritmo C-WAXS, descrito na seção 4.6.1.1. Desenvolvido em Macro/Excel, o C-WAXS se baseia no algoritmo inicial descrito por Ruland e Smarsly (RULAND e SMARSLY, 2002) e em diversas referências relevantes da literatura (BALE e SCHMIDT, 1984; BROWN et al., 2006; CRAIEVICH e DE DUJOVNY, 1973; FABER et al., 2014b; RULAND, 1964, 1967, 1971), e foi gentilmente cedido pelo Prof. Dr. Sergio Brutti (Universidade Sapienza de Roma). A convergência do ajuste foi avaliada pelo índice R_{Bragg} , considerando valores inferiores a 10% como aceitáveis, enquanto o valor de χ^2 foi utilizado como critério adicional de minimização do erro. Com o ajuste, foram determinados parâmetros estruturais fundamentais, incluindo a distância entre planos grafênicos (a_3), a altura do empilhamento grafênico (L_c), a extensão dos planos grafênicos (L_a), a distância de ligação C-C (l_{CC}) e a fração molar de carbono amorfo (C_n).

As análises de XRD de baixo ângulo (LA-XRD) foram realizadas nas amostras de CMK-3 com alto teor de sílica (CMK-3_SiO₂), CMK-3 com baixo teor de sílica (CMK-3) e SBA-15. Para as amostras de CMK-3_SiO₂ e SBA-15, utilizou-se um difratômetro Panalytical X'Pert Pro, equipado com uma faca de baixo ângulo especializada na detecção de estruturas mesoporosas. As medições foram conduzidas no intervalo de 2θ de 0,5° a 5°, com passo de 0,01° e varredura de 0,08°/min, sob tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, utilizando radiação K_{α} do cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Para melhorar a qualidade dos dados e reduzir a dispersão não específica, foram empregados acessórios de colimação adequados e um monocromador de cristal. Para as amostras de CMK-3 e SBA-15, utilizou-se um difratômetro Rigaku Smart Lab, também equipado com uma faca de baixo ângulo, mantendo as condições experimentais mencionadas anteriormente. O SBA-15 de diferentes lotes foi analisado em ambos os equipamentos para fins de comparação e validação dos resultados. A correção da *baseline* foi realizada utilizando uma função *b-spline* de segunda derivada com oito pontos de controle, o que garantiu uma subtração precisa da linha de base e minimizou interferências, permitindo a correta identificação dos picos de LA-XRD.

Os ensaios de XRD das nanofibras de óxido de nióbio foram realizados em um difratômetro Shimadzu XRD-6000, utilizando radiação de cobre K_{α} ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e monocromador de grafite. As condições experimentais consistiram em uma tensão de 30 kV, corrente de 30 mA e varredura no modo 2θ , em um intervalo de 5° a 80°, com incremento de 0,02° e velocidade de varredura de 1°/min. A indexação das fases cristalinas presentes foi realizada utilizando o software Search Match, garantindo a identificação precisa das fases presentes. Os parâmetros de rede e de referência obtidos para a ficha de melhor correlação com as nanofibras de Nb₂O₅ experimentais foram empregados para gerar uma representação tridimensional da célula unitária da fase analisada, utilizando o software VESTA 3.4.0 (Visualization for Electronic and Structural Analysis) (MOMMA e IZUMI, 2011).

4.6.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica vibracional que explora a interação entre a luz e a matéria para investigar a estrutura e características de um material (ORLANDO et al., 2021; SMITH e DENT, 2019). Quando uma radiação monocromática de comprimento de onda apropriado incide sobre uma molécula, ocorre a polarização da nuvem eletrônica, resultando na excitação do sistema para um nível muito instável, denominado "estado virtual" (LONG, 2002). Este estado tem uma duração muito curta (aproximadamente 10^{-14} s), após a qual o sistema retorna ao estado fundamental ou a um estado vibracional excitado.

O retorno ao estado de menor energia pode ocorrer de duas formas principais: se a radiação espalhada tiver a mesma energia da radiação incidente, ocorre um espalhamento elástico, conhecido como espalhamento Rayleigh (FERRARO et al., 2003). Quando há transferência de energia entre a luz e as

moléculas, ocorre um espalhamento inelástico, conhecido como efeito Raman, que é a base da espectroscopia Raman (LARKIN, 2017; SMITH e DENT, 2019).

No caso do efeito Raman, o espalhamento pode ser subdividido em dois tipos principais. O primeiro é o espalhamento Stokes, que ocorre quando a molécula absorve parte da energia da radiação incidente, sendo excitada para um estado vibracional superior. Como resultado, a energia da radiação espalhada é menor que a da radiação incidente. O segundo tipo é o espalhamento anti-Stokes, que ocorre quando a molécula já está em um estado vibracional excitado antes da interação com a radiação incidente. Nesse caso, a molécula transfere energia ao fóton, resultando em uma radiação espalhada com energia maior (ATKINS e FRIEDMAN, 2005; LONG, 1977; SMITH e DENT, 2019). A Figura 4.9 mostra um esquema dos processos de espalhamento Rayleigh, Stokes e anti-Stokes. Na figura, m é o estado vibracional fundamental e n é o estado vibracional excitado de maior energia. Tanto a energia incidente (setas pretas ascendentes) quanto a energia espalhada (setas cinzas descendentes) possuem energias muito maiores do que a energia de uma vibração.

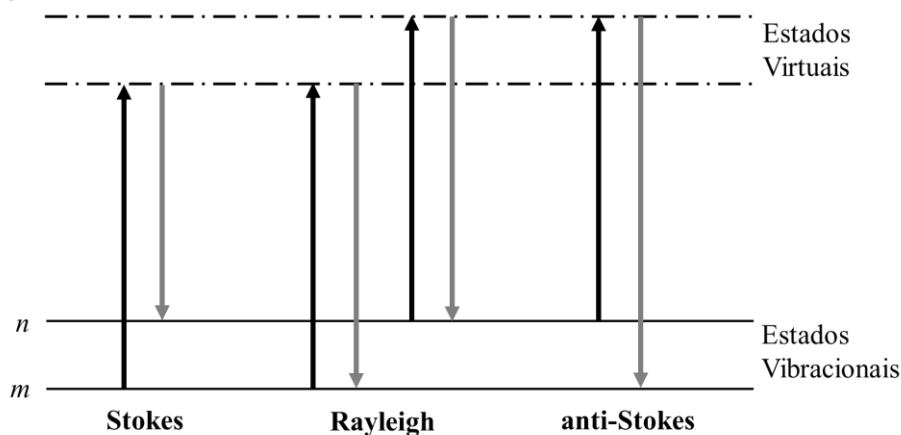


FIGURA 4.9 – Diagrama dos processos de espalhamento Rayleigh e Raman (Do autor). Baseada em dados de (SMITH e DENT, 2019).

O fenômeno do espalhamento Raman é raro, envolvendo aproximadamente um fóton em cada 10^6 a 10^{10} que interage com a amostra (SCHRADER, 1995). Para aumentar a intensidade da radiação espalhada, são utilizados lasers como fontes de radiação, geralmente na faixa do visível. Esse tipo de excitação é especialmente útil em técnicas como o micro-Raman, que utiliza um microscópio óptico para focar o laser em regiões específicas da amostra, permitindo a aquisição de espectros com alta resolução espacial e maior intensidade (LEWIS e EDWARDS, 2001).

Um espectrômetro Raman é composto por quatro partes principais: uma fonte de laser, um sistema óptico para iluminação da amostra e coleta do sinal Raman, um sistema dispersivo, geralmente utilizando grades de difração, e um detector, geralmente um CCD (SMITH e DENT, 2019). A geometria mais comum para a coleta de sinal é a de retroespalhamento, onde a luz laser é focada sobre a amostra e a radiação espalhada é coletada pelo mesmo sistema óptico e enviada à entrada do espectrômetro (LONG, 1977). Essa configuração é amplamente usada

na espectroscopia micro-Raman, proporcionando a vantagem de visualizar e focalizar o laser em regiões microscópicas da amostra e recolher o sinal Raman com alta resolução espacial. Além disso, o microscópio óptico confocal permite focar o laser em áreas muito pequenas da amostra e coletar o sinal Raman apenas do ponto de interesse, minimizando a interferência de sinais de outras partes da amostra (NAIR et al., 2020; RZHEVSKII, 2016).

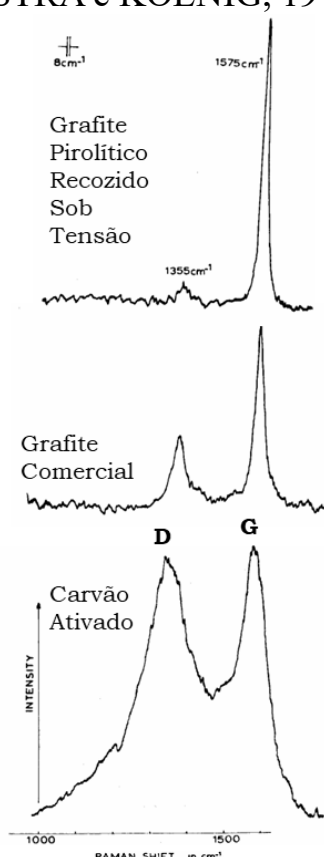
A espectroscopia Raman é amplamente utilizada para a caracterização de materiais, identificação de substâncias e análise estrutural em diversas áreas, como ciência dos materiais, química, biomedicina e até mesmo na análise de obras de arte e patrimônio cultural (ORLANDO et al., 2021; SMITH, 2011; SMITH e DENT, 2019). A principal vantagem da técnica é a possibilidade de analisar amostras de diferentes estados físicos sem preparação prévia e de forma não destrutiva, tornando-se ideal para aplicações que exigem a preservação do material analisado (SALZER e SIESLER, 2009; SMITH e DENT, 2019).

Uma das áreas em que a espectroscopia Raman se mostra particularmente relevante é na caracterização de materiais carbonáceos. A técnica é amplamente utilizada para investigar tanto materiais ordenados, como o grafite cristalino, quanto diversas formas desordenadas de carbono, incluindo carbonos amorfos e mesoporosos. No espectro Raman desses materiais, destacam-se duas bandas características, denominadas bandas D e G, que são fundamentais para diferenciar entre estruturas ordenadas e desordenadas do carbono.

A banda G, localizada aproximadamente entre 1580 e 1600 cm^{-1} , está associada ao modo vibracional E_{2g} , que corresponde ao movimento de estiramento dos átomos de carbono sp^2 em uma rede hexagonal. Essa banda é universalmente presente em todos os tipos de carbono que contêm ligações sp^2 , independentemente do grau de ordem ou desordem estrutural (FERRARI e ROBERTSON, 2000; TUINSTRA e KOENIG, 1970). Isso ocorre porque o modo E_{2g} é Raman ativo em qualquer arranjo de átomos de carbono sp^2 , seja em estruturas cristalinas perfeitas ou em materiais amorfos e desordenados. Portanto, a presença da banda G indica a existência de ligações sp^2 , mas não distingue diretamente entre diferentes níveis de organização estrutural.

Por outro lado, a banda D surge em torno de 1350 cm^{-1} e é característica de defeitos e desordens na rede cristalina. Ela está associada ao modo vibracional A_{1g} , que envolve a quebra da simetria da rede e torna-se Raman ativo apenas na presença de desordem estrutural (SMITH e DENT, 2019; TUINSTRA e KOENIG, 1970). A intensidade da banda D reflete a presença de defeitos, bordas e heterogeneidades na estrutura, servindo como um indicador de fases mais desordenadas. Fatores como a introdução de defeitos e irregularidades na estrutura contribuem para o aumento da intensidade da banda D (CANÇADO et al., 2004; SADEZKY et al., 2005). Estruturas porosas também podem induzir uma maior quantidade de bordas e defeitos e, conseqüentemente, a intensidade da banda D. A presença de irregularidades que rompem a continuidade da rede cristalina contribui para a ativação do modo A_{1g} (FERRARI, 2007).

No espectro Raman de materiais como o CMK-3 e carbonos duros (*hard carbons*), a razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) é amplamente utilizada para avaliar o grau de desordem e a cristalinidade dos materiais. Conforme ilustrado na Figura 4.10, dos estudos altamente mencionados de Tuinstra e Koenig (TUINSTRA e KOENIG, 1970), é possível observar claramente as bandas D e G em materiais como grafite comercial e carvão ativado, demonstrando como a intensidade relativa dessas bandas varia com o grau de desordem. À medida que a intensidade da banda D aumenta em relação à banda G, infere-se um aumento na desordem estrutural e uma redução no tamanho dos cristalitos grafíticos (TUINSTRA e KOENIG, 1970).



Reproduzido de F. Tuinstra & J. L. Koenig (1970). "Raman Spectrum of Graphite", *The Journal of Chemical Physics*, 53 (3), 1126-1130, Copyright (1970), com permissão da AIP Publishing. DOI: 10.1063/1.1674108.

FIGURA 4.10 – Comparação dos espectros Raman de diferentes materiais. Adaptado de (TUINSTRA e KOENIG, 1970), com as bandas D e G indicadas.

No estudo de Ferrari e Robertson (FERRARI e ROBERTSON, 2000), os modos vibracionais associados às bandas D e G são explorados para compreender como a desordem e a organização afetam os espectros Raman. A representação destes modos vibracionais é mostrada na Figura 4.11. A banda G apresenta simetria E_{2g} . Seu vetor envolve o movimento de estiramento de ligação no plano entre pares de átomos de carbono hibridizados sp^2 . Esse modo não requer a presença de anéis hexagonais e, portanto, ocorre em todos os sítios sp^2 , não apenas naqueles que estão em anéis. Ele sempre aparece na faixa de 1500 a 1630 cm^{-1} , assim como em moléculas aromáticas e olefínicas. A banda D, por sua vez, em torno de 1355 cm^{-1} , é um modo de respiração com simetria A_{1g} . A banda D

está presente apenas quando há desordem, sendo ativada pela quebra de simetria na rede cristalina.

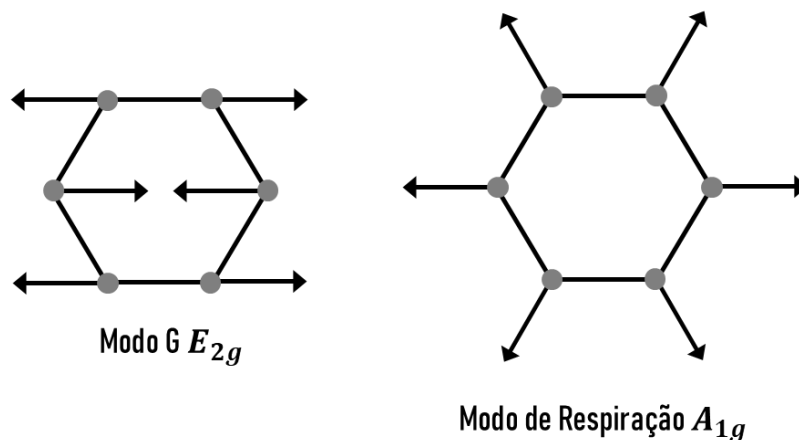


FIGURA 4.11 – Representação gráfica dos movimentos de carbono associados às bandas G e D (Do autor). Baseada em dados de (FERRARI e ROBERTSON, 2000).

A representação dos modos vibracionais Raman ativos pode ser descrita, ainda, utilizando o grupo de simetria da estrutura grafitica. A Equação 4.20 é usada para descrever os modos normais de vibração de um cristal perfeito de grafite (TUINSTRÁ e KOENIG, 1970):

$$\Gamma = A_{2u} + 2B_{2g} + E_{1u} + 2E_{2g} \quad (4.20)$$

Nessa equação, o termo E_{2g} está associado ao modo G, que é Raman ativo e responsável pela banda característica em 1580 cm^{-1} (FERRARI e ROBERTSON, 2000; TUINSTRÁ e KOENIG, 1970). Este modo vibracional é sempre Raman ativo em materiais contendo átomos de carbono sp^2 , como visto anteriormente. Por outro lado, o modo A_{1g} , relacionado à banda D, não aparece diretamente na equação acima porque é Raman inativo em um cristal perfeito. Ele torna-se Raman ativo apenas quando a simetria cristalina é rompida devido à presença de defeitos ou desordem estrutural (CANÇADO et al., 2004; MATTHEWS et al., 1999). Assim, enquanto a banda G confirma a presença de ligações sp^2 , a banda D fornece informações sobre o grau de desordem e o tamanho dos domínios cristalinos.

Portanto, a espectroscopia Raman destaca-se como uma ferramenta essencial para a caracterização estrutural de materiais carbonáceos, permitindo a distinção entre fases ordenadas e desordenadas. A banda G está sempre presente em materiais com ligações sp^2 , servindo como um indicador da presença dessas ligações, mas não fornecendo informações sobre a ordem estrutural. A banda D, por sua vez, é ativada pela desordem, refletindo a presença de defeitos, bordas e o tamanho dos domínios grafiticos. A análise combinada dessas bandas, em conjunto com as representações de simetria, fornece informações detalhadas sobre

a estrutura interna e a qualidade dos materiais, sendo de grande importância para aplicações em áreas como armazenamento de energia, catálise e adsorção.

4.6.2.1 C-Raman

Nesta seção, apresenta-se o software C-Raman, desenvolvido em Excel com macros, que implementa a abordagem de anéis embutidos (DENNISON e DOYLE, 1997) para a análise de espectros Raman de carbonos amorfos. O software foi gentilmente fornecido pelo Prof. Dr. Sergio Brutti, da Universidade Sapienza de Roma. O C-Raman permite interpretar espectros Raman experimentais, ajustando modelos teóricos aos dados obtidos, sendo fundamentado em importantes literaturas e equações (CANÇADO et al., 2006; CANÇADO et al., 2011; DENNISON e DOYLE, 1997; GALEENER et al., 1984; PIMENTA et al., 2007; TUINSTRA e KOENIG, 1970) que descrevem o comportamento vibracional de materiais carbonáceos amorfos. A seguir, discutem-se as principais teorias e modelos que embasam o software.

Conforme discutido em maiores detalhes na seção 4.6.2, a espectroscopia Raman é uma ferramenta fundamental na caracterização estrutural de materiais carbonáceos. Ela permite identificar defeitos, analisar o empilhamento de camadas de grafeno e medir o tamanho dos cristalitos. Esses fatores são essenciais para compreender as propriedades estruturais de materiais nanografíticos e de carbono amorfo (CANÇADO et al., 2006; PIMENTA et al., 2007).

Nos espectros Raman de materiais carbonáceos, conforme previamente mencionado, destacam-se duas bandas principais: a banda G (aproximadamente 1580 cm^{-1}) e a banda D (aproximadamente 1350 cm^{-1}). A banda G está associada ao modo E_{2g} de vibração das ligações C-C em planos de grafeno, refletindo indiretamente a ordem cristalina do material. Já a banda D é induzida por desordem, resultante de modos de respiração de anéis ativados pela presença de defeitos ou bordas nos planos grafíticos.

O parâmetro I_D/I_G , que representa a proporção entre as intensidades das bandas D e G, é uma métrica essencial para quantificar defeitos em materiais grafíticos e amorfos. Segundo Tuinstra e Koenig (1970) (TUINSTRA e KOENIG, 1970), essa razão está inversamente relacionada ao tamanho dos cristalitos L_a no plano grafítico, conforme a Equação 4.21:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \quad (4.21)$$

onde $C(\lambda)$ é uma constante dependente do comprimento de onda do laser incidente. Essa relação, conhecida como Equação de Tuinstra-Koenig, indica que a intensidade relativa da banda D aumenta com a diminuição de L_a , ou seja, com o aumento da desordem estrutural.

Em materiais grafíticos com baixa densidade de defeitos, essa relação é particularmente útil, pois a razão I_D/I_G é inversamente proporcional ao tamanho

do cristalito L_a . Entretanto, à medida que a densidade de defeitos aumenta ou o tamanho dos cristalitos diminui, essa relação deixa de ser linear. Nesses casos, modelos alternativos são necessários para avaliar a desordem de forma mais adequada.

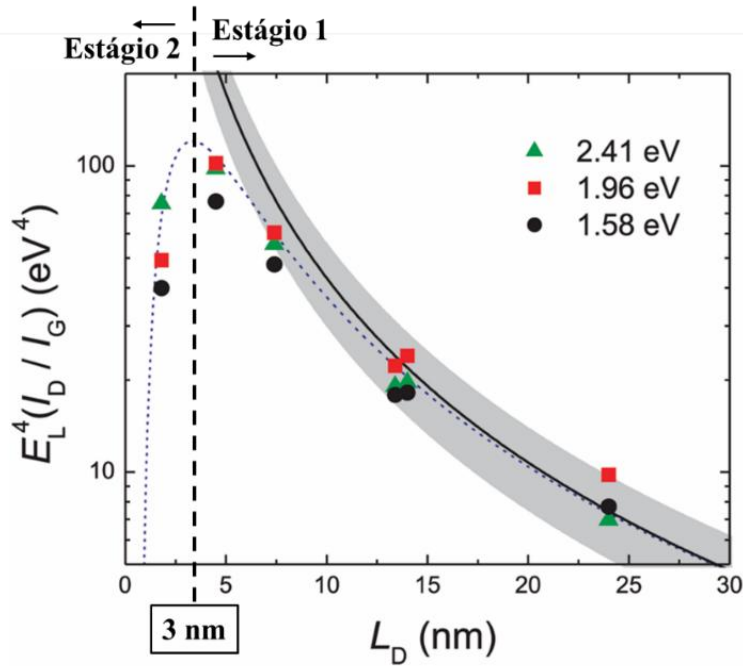
Para materiais com alta densidade de defeitos ou tamanho de cristalito L_a pequeno, Pimenta et al. (2007) (PIMENTA et al., 2007) propuseram uma generalização da equação de Tuinstra-Koenig. Eles observaram que a relação entre I_D/I_G e L_a não é linear em todos os regimes de tamanho de cristalito, especialmente em materiais nanocristalinos e amorfos. A equação proposta por esses autores é apresentada na Equação 4.22:

$$\frac{I_D}{I_G} = C'(\lambda) \cdot L_a^2 \quad (4.22)$$

onde $C'(\lambda)$ é uma constante que depende do comprimento de onda do laser utilizado. Esta fórmula é adequada para descrever materiais nanocristalinos com alta densidade de defeitos, onde a relação entre L_a e a razão I_D/I_G não é inversa.

Essa equação indica que, para cristalitos muito pequenos (L_a menores que cerca de 2 nm), a razão I_D/I_G é proporcional ao quadrado do tamanho do cristalito, em vez de ser inversamente proporcional como na equação de Tuinstra-Koenig. Isso permite uma descrição mais precisa da desordem em materiais nanocristalinos e amorfos. Portanto, para uma caracterização adequada de carbonos amorfos com maiores quantidades de defeitos, a Equação 4.22 é mais apropriada. Entretanto, para se obter uma caracterização detalhada de um carbono amorfo é necessária uma análise mais aprofundada.

Cançado et al. (2011) (CANÇADO et al., 2011) propuseram uma classificação da desordem em dois estágios, ilustrada na Figura 4.12, que mostra a evolução de I_D/I_G em função de L_D , a menor distância entre defeitos.



Reproduzido (adaptado) com permissão de: Cançado, L. G., Jorio, A., Ferreira, E. H. M., Stavale, F., Achete, C. A., Capaz, R. B., Moutinho, M. V. O., Lombardo, A., Kulmala, T. S., & Ferrari, A. C. (2011). "Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies". *Nano Letters*, 11(8), 3190-3196. Copyright (2011) American Chemical Society. DOI: 10.1021/nl201432g.

FIGURA 4.12 – Perfil gráfico de I_D/I_G em função de L_D , com demarcação dos estágios de desordem. Adaptado de (CANÇADO et al., 2011).

No estágio 1, com o aumento da dimensão dos planos grafênicos, o sinal I_G domina e a razão I_D/I_G tende a zero, indicando que o material é puramente grafítico. Nessa condição, L_D coincide com a extensão do empilhamento grafênico, sugerindo uma estrutura quase infinita no plano ab sem defeitos significativos ($L_a \rightarrow \infty$).

No estágio 2, o aumento na concentração de defeitos leva a um comportamento inverso, onde a banda D se torna mais intensa que a banda G. Isso ocorre devido à ativação de contribuições de fragmentos estruturais com anéis de diferentes tamanhos, caracterizando um material mais nanomolecular do que nanocristalino.

Nesse contexto, modelos como o proposto por Cançado et al. (2011) (CANÇADO et al., 2011) são utilizados para descrever a desordem de forma mais precisa, especialmente em materiais de carbono com diferentes concentrações de defeitos. Ambos os materiais carbonáceos tratados nesta tese são considerados amorfos com baixa cristalinidade, enquadrando-se no segundo estágio da classificação de Cançado et. al. (2011) e necessitando de ajustes não triviais para serem analisados. O algoritmo utilizado, neste caso, é configurado com base em um modelo conhecido como abordagem de anéis embutidos.

A Abordagem de Anéis Embebidos (*Embedded Ring Approach*, ERA) é uma metodologia desenvolvida para analisar materiais amorfos com baixa cristalinidade, como os carbonos duros. Nesse modelo, o material é considerado dentro de uma rede aleatória contínua (*Continuous Random Network*, CRN),

composta por uma distribuição estatística de anéis simétricos e planares que variam de quatro a oito membros (DENNISON e DOYLE, 1997).

Essa distribuição permite o cálculo dos modos vibracionais do material, utilizando cada anel como uma unidade estrutural local embutida na rede aleatória. Na Figura 4.13 é apresentada a representação do campo de forças para um material amorfo, com as seguintes constantes de força: f_c (força de acoplamento entre um átomo do anel e a rede contínua), f_r (força de estiramento da ligação), f_θ (força de flexão da ligação) e t , que corresponde à distância de ligação C-C.

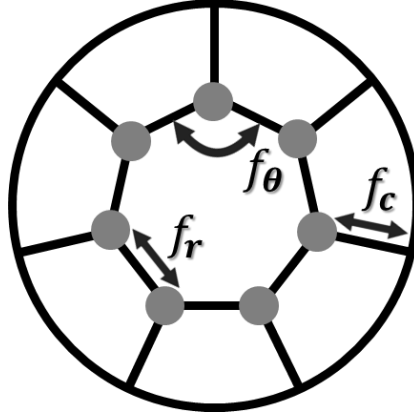


FIGURA 4.13 – Modelo estrutural para a abordagem de anéis embutidos em um material amorfo 2D com composição monoatômica (Do autor). Baseada em dados de (DENNISON e DOYLE, 1997).

Essas constantes de força modelam o comportamento vibracional dos anéis dentro da rede amorfa. Cada anel atua como uma entidade vibracional em interação com a rede, permitindo calcular as frequências de vibração por meio da equação secular (Equação 4.23), uma forma matemática utilizada para resolver problemas de autovalores em sistemas vibracionais:

$$V - \omega^2 T = 0 \quad (4.23)$$

onde V é a matriz de energia potencial, T é a matriz de energia cinética e ω é a frequência de vibração (GALEENER et al., 1984). A solução desta equação secular fornece as frequências dos modos vibracionais ativos no Raman. No C-Raman, essas frequências são determinadas individualmente através de iterações aleatórias que geram soluções dos conjuntos de quatro parâmetros (f_c, f_r, f_θ, t).

O modelo da Abordagem de Anéis Embutidos gera frequências Raman correspondentes a modos vibracionais específicos para cada tipo de anel, agrupadas em três categorias principais de bandas de simetria: banda A (modos de simetria A_{1g} e A'_1); banda B (modos de simetria B_{1g} e B_{2g}) e banda C (modos de simetria E_{2g} e E'_2). Um exemplo dos valores de cada vibração é apresentado na Tabela 4.3, retirada de Dennison e Doyle (1997) (DENNISON e DOYLE, 1997),

para parâmetros específicos de f_c, f_r, f_θ e t . A barra (/) foi usada para separar múltiplas frequências dentro de uma mesma categoria de modo vibracional.

TABELA 4.3 – Frequências vibracionais calculadas pela Abordagem de Anéis Embutidos para um carbono amorfo grafitico, em cm^{-1} (DENNISON e DOYLE, 1997).

n	A_{1g}	A'_1	B_{1g}	B_{2g}	E_{2g}	E'_2
4	1570		1363	1145		
5		1444				1103/1542
6	1360				1013/1581	
7		1303				947/1541
8	1263		1516	1477	897/1480	

A Tabela 4.3 ilustra como diferentes tamanhos de anéis contribuem para as frequências vibracionais observadas no espectro Raman de carbonos amorfos. Anéis menores geralmente estão associados a frequências mais altas, enquanto anéis maiores contribuem para frequências mais baixas.

Assim, o espectro Raman é reconstruído no algoritmo C-Raman com base na soma dos modos vibracionais de anéis contendo n átomos de carbono (com n entre 4 e 8) que são perturbados pelas vibrações da rede aleatória contínua (CRN). A reconstrução do espectro experimental é realizada através da otimização da distribuição estatística desses anéis. Especificamente, o algoritmo calcula as frequências vibracionais dos diferentes modos dos anéis C_n ancorados à CRN. O espectro é ainda otimizado ponderando a distribuição estatística entre os diversos anéis em termos de fração molar ($n = 4, 5, 6, 7, 8$, com $\sum x_n = 1$).

A intensidade de cada banda espectral em função do número de onda Raman ν pode ser descrita por uma função de pico de Lorentz (BERNATH, 2005; LORENTZ, 1916), amplamente utilizada em espectroscopia para representar bandas vibracionais, e é dada pela Equação 4.24:

$$I_{\omega,n}(\nu) = C_{sym} \cdot x_n \cdot \left[\frac{1}{\pi} \cdot \frac{y_{sym}}{(\nu - \omega)^2 + y_{sym}^2} \right] \quad (4.24)$$

onde C_{sym} é a seção de choque Raman específica para a simetria da banda (A, B ou E), x_n é a fração molar associada a anéis de tamanho n , y_{sym} é a largura a meia altura (FWHM, *Full Width at Half Maximum*) para a simetria da banda, ν é o número de onda Raman (cm^{-1}), variável ao longo do espectro, e ω é a frequência vibracional associada ao modo específico, também em cm^{-1} . No contexto da Equação 4.24, ν representa a variável dependente que varre as frequências (ou números de onda) medidas no espectro Raman, enquanto ω é a frequência central (ou número de onda central) de cada banda vibracional específica. A diferença $(\nu - \omega)$ indica o deslocamento em relação ao pico central da banda, crucial para determinar a forma e a intensidade do pico na função de Lorentz. Adicionalmente, no C-Raman, os picos das bandas pertencentes ao mesmo grupo de simetria são vinculados para terem a mesma FWHM e a mesma seção de choque Raman.

A intensidade total do espectro Raman $I_{Raman}(\nu)$ é definida como a soma de todas as bandas espectrais, incluindo um termo de fundo B_{kg} para ajustar a linha de base. Esse tipo de tratamento matemático, que inclui um termo de fundo (*background*), é comumente utilizado em espectroscopia para ajustar a linha de base de espectros Raman complexos (SHUKER e GAMMON, 1970). A formulação pode ser descrita conforme a Equação 4.25:

$$I_{Raman}(\nu) = \sum_{\omega,n} I_{\omega,n}(\nu) + B_{kg} \quad (4.25)$$

onde $I_{\omega,n}(\nu)$ representa a intensidade de cada banda individual, e B_{kg} é o termo de fundo que corrige desvios da linha de base.

Minimizando a diferença entre o espectro calculado $I_{Raman}(\nu)$ e o espectro experimental, é possível ajustar os parâmetros físicos do modelo, como as frações molares x_n , as constantes de força e as larguras das bandas. Esse processo permite correlacionar a estrutura do material com seu espectro Raman, possibilitando uma caracterização detalhada e precisa de carbonos nanocristalinos e amorfos.

4.6.2.2 Configuração Experimental, Instrumentação e Análise de Dados

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um sistema micro-Raman Dilor Labram, equipado com laser de hélio-neônio (He-Ne) de 632,8 nm. As amostras foram focalizadas utilizando um microscópio acoplado com lente objetiva de 50x. Os parâmetros de aquisição (faixa espectral, acumulações, tempo de coleta e filtro) foram ajustados para otimizar a qualidade dos espectros e evitar a saturação do sinal. O equipamento foi configurado com uma grade de 1800 fendas/mm, fenda de entrada de 1000 μm e abertura de 1150 μm .

Os dados espectroscópicos foram processados pelo algoritmo C-Raman, descrito na seção 4.6.2.1. Desenvolvido em Macro/Excel, esse algoritmo se baseia na Abordagem de Anéis Embutidos (DENNISON; DOYLE, 1997) e na literatura relevante (CANÇADO et al., 2006; CANÇADO et al., 2011; GALEENER et al., 1984; PIMENTA et al., 2007; TUINSTRA; KOENIG, 1970), e foi gentilmente cedido pelo Prof. Dr. Sergio Brutti (Universidade Sapienza de Roma). A convergência do ajuste foi avaliada pelo índice R_{Bragg} , sendo considerados aceitáveis valores inferiores a 10% (Equação 4.18). O valor de χ^2 foi integrado ao algoritmo como critério de minimização do erro. Os parâmetros possíveis de serem obtidos incluem as estatísticas de anéis de carbono (percentual de anéis com 4 a 8 carbonos) e o tamanho lateral dos domínios de grafeno, calculado pelas equações de Tuinstra-Koenig (1970) (TUINSTRA e KOENIG, 1970) e Pimenta et al. (2007) (PIMENTA et al., 2007).

4.6.3 Análise de Área de Superfície por Fisissorção de Nitrogênio (Método BET)

A técnica de fisissorção de nitrogênio, fundamentada no método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) é amplamente utilizada para determinar a área de superfície específica de materiais porosos e não porosos. Esta técnica baseia-se na adsorção física de moléculas de gás na superfície do material, fornecendo informações essenciais sobre sua estrutura, como área de superfície específica, volume e distribuição de poros. A técnica é amplamente empregada em estudos de catálise, adsorção, e no desenvolvimento de materiais porosos (BRUNAUER et al., 1938; ROUQUEROL et al., 2014; SING et al., 1985; THOMMES et al., 2015)

A teoria BET é uma extensão da teoria de Langmuir para a adsorção em multicamadas, assumindo que a adsorção ocorre em camadas sucessivas e que as moléculas adsorvidas nos primeiros níveis interagem com aquelas que se adsorvem posteriormente. A teoria considera que a adsorção em cada camada é independente, mas que todas as camadas, exceto a primeira, possuem a mesma energia de adsorção. A equação BET é representada pela Equação 4.26:

$$V = \frac{V_m \cdot C \cdot (P/P_0)}{[1 - (P/P_0)] \cdot [1 + (C - 1) \cdot (P/P_0)]} \quad (4.26)$$

onde V é o volume de gás adsorvido a uma pressão P , V_m é o volume de gás necessário para cobrir a superfície com uma monocamada, C é uma constante relacionada à energia de adsorção na primeira camada em comparação com as camadas subsequentes e P/P_0 é a pressão relativa (razão entre a pressão de adsorção P e a pressão de saturação P_0) (BRUNAUER et al., 1938; GREGG e SING, 1982; LOWELL et al., 2004; ROUQUEROL et al., 2014; SING et al., 1985; THOMMES et al., 2015)

A técnica envolve a medição da quantidade de nitrogênio adsorvido em diferentes pressões relativas (P/P_0), permitindo estimar a área de superfície a partir da quantidade de gás necessária para formar uma monocamada adsorvida. O nitrogênio é comumente utilizado como gás adsorvato devido às suas propriedades favoráveis, como baixa temperatura de ebulição, alta disponibilidade e facilidade de manuseio ((GREGG e SING, 1982; SING, 2001; THOMMES et al., 2015). Além disso, as condições de análise são padronizadas a 77 K, temperatura alcançada pela imersão do sistema em nitrogênio líquido, garantindo a comparabilidade dos resultados entre diferentes laboratórios e estudos (LOWELL et al., 2004; SING, 2001; THOMMES et al., 2015).

A análise BET pode ser realizada por meio de duas abordagens principais: ponto único (*single-point*) e multiponto (*multiple-point*). Na abordagem de ponto único, utiliza-se uma única medição de adsorção a uma pressão relativa específica, geralmente próxima a $P/P_0 = 0,3$ para calcular a área de superfície. Este método é mais simples e rápido, porém menos preciso, pois se baseia apenas em um ponto da isoterma de adsorção (BRUNAUER et al., 1938;

SING et al., 1985; THOMMES et al., 2015). A Equação 4.27 é utilizada para a determinação da área de superfície pelo método de ponto único (A_{SP}):

$$A_{SP} = \frac{V \cdot N \cdot a}{m} \quad (4.27)$$

onde V é o volume de gás adsorvido no ponto único (geralmente a $P/P_0 \approx 0,3$), N é o número de Avogadro, a é a área ocupada por uma molécula do adsorvato (adotada como $16,2 \text{ \AA}^2$ para o nitrogênio) e m é a massa da amostra.

Embora a abordagem de ponto único seja conveniente e válida, ela pode apresentar limitações em termos de representatividade para materiais heterogêneos, como óxidos mesoporosos ou zeólitas, que possuem distribuição complexa de tamanhos de poros e estrutura interna variada, normalmente gerando subestimativas da área de superfície nesses casos (ROUQUEROL et al., 2014).

Para avaliar a incerteza nos valores medidos, utilizou-se o teste t de Student, desenvolvido por William Sealy Gosset sob o pseudônimo "Student" em 1908. Este teste é amplamente empregado em análises de dados experimentais para fornecer uma estimativa da incerteza quando o número de amostras é limitado, permitindo avaliar a significância dos resultados obtidos (BEVINGTON e ROBINSON, 2003; MILLER e MILLER, 2010; STUDENT, 1908). A fórmula para calcular o desvio padrão com o teste t é apresentada na Equação 4.28:

$$s = t_{(n-1);(p)} \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (4.28)$$

onde s é o desvio padrão estimado, t é o valor crítico do teste t de Student, ou seja, o valor da distribuição t para $(n - 1)$ graus de liberdade, e nível de confiança de 95% ($p = 0,05$); σ é o desvio padrão da amostra e n é o número de medições (BEVINGTON e ROBINSON, 2003; MILLER e MILLER, 2010; STUDENT, 1908). Neste estudo, foi aplicada a propagação de incertezas sempre que necessário, e foram realizadas três réplicas ($n = 3$) para cada amostra, permitindo uma estimativa estatística da incerteza para as análises.

A análise multiponto envolve a obtenção da isoterma de adsorção em múltiplas pressões relativas, geralmente no intervalo de 0,05 a 0,3 de P/P_0 . A partir dos pontos de adsorção nesse intervalo, realiza-se um ajuste linear da equação BET, proporcionando uma determinação mais precisa e robusta da área de superfície específica, especialmente relevante para materiais mesoporosos e microporosos com estruturas porosas complexas (GREGG e SING, 1982; ROUQUEROL et al., 2014; SING et al., 1985; THOMMES et al., 2015). A Equação 4.29, utilizada na linearização BET para a análise multiponto, é apresentada a seguir:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (4.29)$$

Onde P e P_0 representam as pressões do gás e a pressão de saturação, respectivamente, e V é o volume adsorvido. Esse formato linearizado (reorganização da Equação 4.26) é utilizado para criar um gráfico $P/V(P_0 - P)$ versus P/P_0 , permitindo que V_m e C sejam determinados a partir da manipulação matemática dos dados de inclinação e da interceptação da linha resultante. A partir destes dados e do peso da amostra, é possível calcular a área de superfície específica para o material substituindo V por V_m (obtido pela linearização do gráfico) na Equação 4.27. A análise multiponto é preferida quando se busca maior precisão e confiabilidade nos dados, sendo particularmente importante na caracterização de materiais com estruturas porosas complexas (LOWELL et al., 2004; THOMMES et al., 2015).

Além da determinação da área de superfície, a técnica de fisissorção de nitrogênio permite estimar o volume e a distribuição do tamanho de poros por meio do método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). O método BJH baseia-se na análise das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, utilizando a teoria da condensação capilar e a equação de Kelvin para descrever os processos de condensação e evaporação do nitrogênio nos poros do material (BARRETT et al., 1951). A equação de Kelvin aplicada no método BJH é apresentada na Equação 4.30:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma V_N}{rRT} \quad (4.30)$$

onde P é a pressão de equilíbrio, P_0 é a pressão de saturação, γ é a tensão superficial do nitrogênio líquido, V_N é o volume molar do nitrogênio, r é o raio do poro, R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura em Kelvin (BARRETT et al., 1951; LOWELL et al., 2004; THOMMES et al., 2015).

O método BJH permite calcular a distribuição de tamanhos de poros com base na quantidade de gás adsorvido ou dessorvido em diferentes pressões relativas, gerando curvas que indicam a quantidade de poros em cada faixa de tamanho. Este método é particularmente útil para materiais mesoporosos, como o CMK-3, fornecendo uma visão detalhada da estrutura porosa e complementando as informações obtidas pela análise BET (GREGG e SING, 1982; SING, 2001; THOMMES et al., 2015).

As isotermas de adsorção e dessorção são classificadas em seis tipos principais, conforme definido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), cada uma representando diferentes características dos materiais porosos (SING, 2001; SING et al., 1985; THOMMES et al., 2015). Para materiais mesoporosos como o CMK-3, as isotermas típicas são do tipo IV, caracterizadas pela presença de um platô na região de altas pressões relativas, indicando a formação de um menisco capilar no interior dos poros. Nas revisões mais recentes da IUPAC (THOMMES et al., 2015), as isotermas do tipo IV foram subdivididas em dois subtipos, como pode ser visto na Figura 4.14.

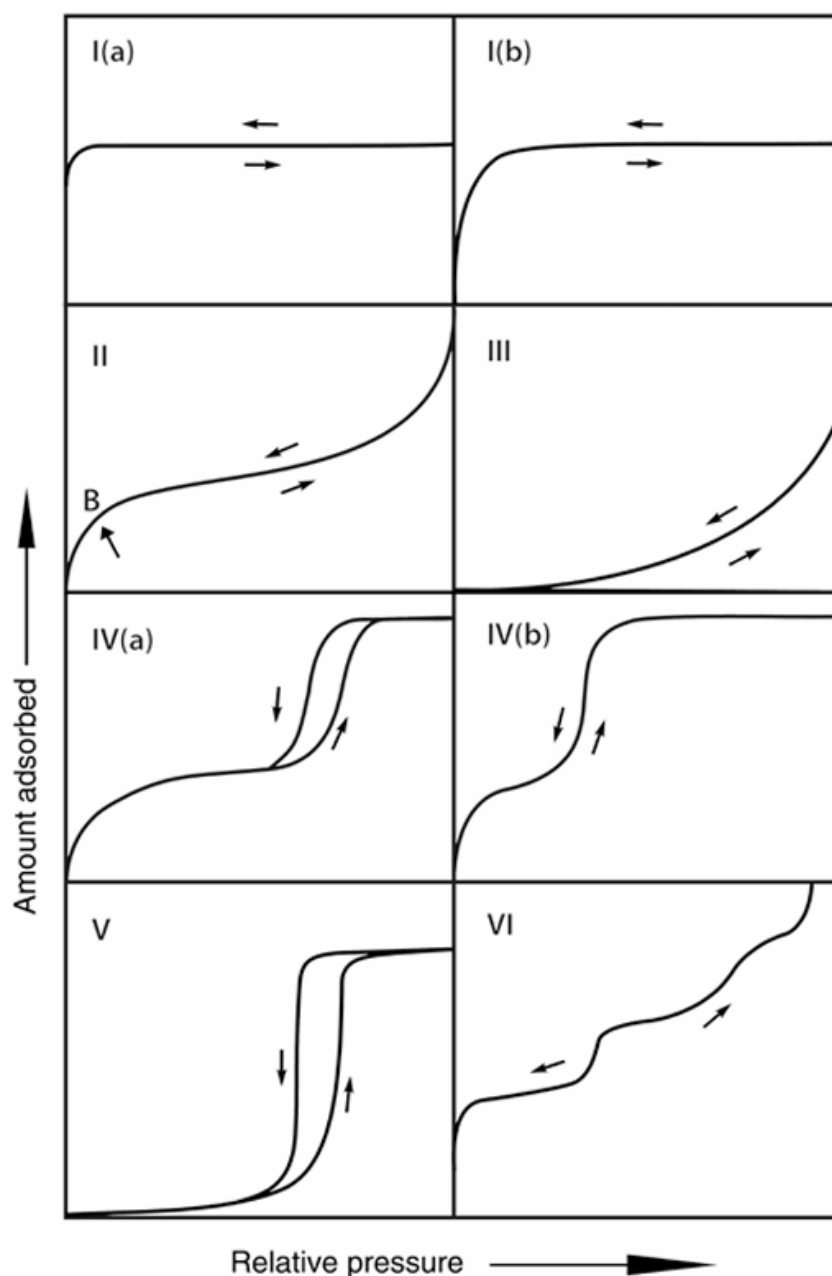


Figura reproduzida do relatório técnico da IUPAC de Matthias Thommes et al., 2015, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)”, *Pure Appl. Chem.*, v. 87, n. p. 1051-1069. Os direitos autorais deste relatório permitem reprodução e redistribuição sem necessidade de permissão formal, desde que a fonte seja devidamente citada, incluindo o copyright. Copyright © 2015 IUPAC & De Gruyter.

FIGURA 4.14 – Classificação IUPAC das isotermas de fisissorção (THOMMES et al., 2015).

O tipo IV(a) exibe histerese devido à condensação capilar, principalmente em poros de diâmetro superior a 4 nm, o que indica que o processo de adsorção ocorre de maneira não completamente reversível. Já o tipo IV(b) é observado em materiais com mesoporos cônicos ou cilíndricos fechados na extremidade, onde a histerese é menos pronunciada ou inexistente (THOMMES et al., 2015). As classificações dos *loops* de histerese, por sua vez, podem ser vistas na Figura 4.15.

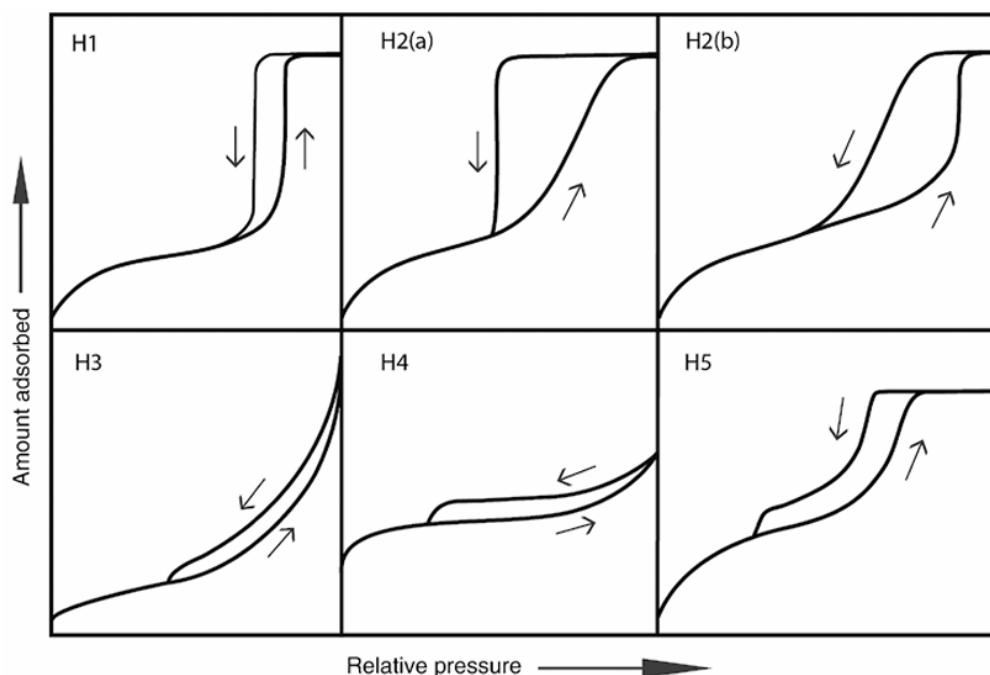


Figura reproduzida do relatório técnico da IUPAC de Matthias Thommes et al., 2015, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)”, *Pure Appl. Chem.*, v. 87, n. p. 1051-1069. Os direitos autorais deste relatório permitem reprodução e redistribuição sem necessidade de permissão formal, desde que a fonte seja devidamente citada, incluindo o copyright. Copyright © 2015 IUPAC & De Gruyter.

FIGURA 4.15 – Classificação IUPAC dos loops de histerese (THOMMES et al., 2015).

As histereses associadas às isotermas foram também reclassificadas pela IUPAC em seis tipos principais (H1 a H5), com cada tipo relacionado a características distintas de geometria e conectividade dos poros. Por exemplo, o tipo H1 é característico em materiais com poros cilíndricos uniformes, como certas sílicas mesoporosas (como no caso do SBA-15), enquanto os tipos H2(a) e H2(b) estão associados a efeitos de bloqueio de poros, onde restrições de cavitação e percolação afetam o processo de dessorção. Outros tipos de histerese, como H3 e H4, estão ligados a estruturas não rígidas ou em materiais microporosos que resultam em menor preenchimento dos poros. A histerese do tipo H5, uma forma rara, está associada a poros parcialmente bloqueados (THOMMES et al., 2015).

A variedade de comportamentos de histerese e os diferentes perfis de isotermas reforçam a importância de combinar a análise BET multiponto com a análise BJH para uma caracterização detalhada de materiais mesoporosos. A análise BET multiponto oferece uma estimativa mais precisa e representativa da área de superfície específica, enquanto a análise BJH permite mapear a distribuição de tamanhos de poros, fornecendo informações detalhadas sobre a estrutura interna dos materiais. Quando essas análises são associadas aos perfis de isotermas e histerese, é possível obter uma compreensão mais aprofundada das características estruturais e texturais dos materiais, enriquecendo a caracterização com dados sobre a forma, conectividade e acessibilidade dos poros.

4.6.3.1 Configuração Experimental, Instrumentação e Análise de Dados

A determinação da área de superfície das amostras foi realizada por fisissorção de nitrogênio, utilizando os equipamentos Quantachrome Monosorb para a análise *single-point* BET e Micromeritics ASAP 2020 para a análise *multiple-point* BET. No método *single-point*, foram analisadas as amostras de RHC, SBA-15, CMK-3_SiO₂ e CMK-3, com o intuito de obter avaliações iniciais dos materiais. Para a análise multiponto, foram examinadas as amostras de CMK-3 e RHC. Os dados obtidos nas análises *single-point* foram coletados em triplicata, com a incerteza estimada pelo teste *t* de Student com um intervalo de confiança de 95%, conforme descrito em maiores detalhes na seção 4.6.3.

Na análise *multiple-point* BET, o nitrogênio foi utilizado como gás adsorvato, com as medições realizadas em pressões relativas (P/P_0) no intervalo de 0,05 a 0,3. A temperatura de análise foi mantida constante a 77 K, por meio de imersão em nitrogênio líquido. O equilíbrio foi alcançado com um tempo mínimo de 600 segundos para $P/P_0 \geq 0,995$. A pressão de saturação (P_0) foi monitorada a intervalos de 120 min durante o experimento, de forma a garantir precisão na determinação da área de superfície específica.

4.6.4 Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise termogravimétrica (TGA, *Thermogravimetric Analysis*) é uma técnica termoanalítica que monitora a variação de massa de uma amostra em função da temperatura e do tempo, sob uma atmosfera controlada. Ela pode ser realizada em diferentes atmosferas, tais como inerte (nitrogênio ou argônio) e oxidativa (ar ou oxigênio). A técnica permite identificar eventos que envolvem perda de massa, como decomposição térmica, oxidação, redução, desidratação e volatilização. A TGA é amplamente utilizada na caracterização de materiais para avaliar estabilidade térmica, composição e comportamento das amostras sob diferentes condições térmicas (HÖHNE et al., 2003; VYAZOVKIN et al., 2011; WENDLANDT, 1974).

A derivada termogravimétrica (dTG) é a primeira derivada da curva TGA em relação à temperatura, representada pela taxa de variação de massa com a temperatura. A análise da curva dTG é uma importante ferramenta para evidenciar de forma mais clara os eventos térmicos, destacando picos correspondentes às temperaturas onde ocorrem as maiores taxas de mudança de massa. Isso facilita a identificação de processos sobrepostos e a determinação precisa das temperaturas de transição (VYAZOVKIN et al., 2011; WENDLANDT, 1974).

A calorimetria exploratória diferencial (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*) é uma técnica que mede a diferença de fluxo de calor entre uma amostra e uma referência inerte em função da temperatura ou do tempo, enquanto ambas são submetidas a um programa controlado de temperatura. A DSC é

fundamental para identificar transições endotérmicas e exotérmicas, como fusão, cristalização, transições vítreas e reações químicas, fornecendo dados sobre entalpias de transição e capacidades caloríficas dos materiais (HATAKEYAMA e QUINN, 1999; HÖHNE et al., 2003; WENDLANDT, 1974).

No contexto desta tese, as técnicas de TGA e dTG foram empregadas para caracterizar as matrizes carbonáceas derivadas de casca de arroz e CMK-3/CMK-3_SiO₂, posteriormente utilizadas em LSBs. Isso porque a perda de massa associada ao enxofre nas matrizes carbonáceas é altamente informativa do ponto de vista de caracterização físico-química, uma vez que fornece informações do confinamento do enxofre na matriz que, por sua vez, é importante no seu desempenho eletroquímico. A retenção do enxofre por fisissorção ou quimissorção em matrizes porosas é um fator determinante na redução da difusão de polissulfetos, melhorando a ciclabilidade e a capacidade das baterias (JI et al., 2009; SUN et al., 2014; ZHANG et al., 2014). A TGA foi utilizada para avaliar as perdas de massa associadas ao enxofre e aos carbonos puros, bem como para estimar a quantidade de sílica presente nas amostras.

A TGA das matrizes carbonáceas contendo enxofre revela diversos eventos de perda de massa associados à volatilização e decomposição do enxofre. Esses eventos são essenciais para compreender o comportamento térmico do material e otimizar seu desempenho em baterias de lítio-enxofre. Em atmosfera de nitrogênio, três principais eventos de perda de massa são observados, mas são influenciados pela interação entre o enxofre e a matriz carbonácea utilizada. O primeiro evento, entre cerca de 150 e 200 °C, está relacionado à sublimação parcial do enxofre que não interage fortemente com a matriz. O enxofre elementar possui ponto de fusão em torno de 115 °C e começa a sublimar significativamente a partir de 200 °C. Nessa faixa de temperatura, ocorre a perda de massa devido à volatilização do enxofre que não está fisicamente ou quimicamente ligado à matriz carbonácea, em condições similares ao enxofre livre (JI et al., 2011; MANTHIRAM et al., 2013). O segundo evento de perda de massa ocorre entre cerca de 250 e 300 °C e é associado ao enxofre que está parcialmente confinado nos poros da matriz carbonácea. Esse enxofre apresenta uma volatilização retardada devido ao confinamento físico proporcionado pelos poros da matriz, onde forças de Van der Waals modificam a cinética de volatilização (JI et al., 2011). O terceiro evento ocorre acima de cerca de 300 °C, que corresponde à perda de enxofre que interage mais fortemente com a matriz. Esse enxofre pode estar confinado em microporos, ligado fortemente por fisissorção, ou até mesmo por quimissorção, quando ocorrem interações químicas com grupos funcionais presentes na superfície da matriz, que pode inclusive ocasionar um aumento na temperatura dessa etapa (JI et al., 2011; ZHANG et al., 2014). Pode ainda ocorrer uma sobreposição das duas primeiras etapas de perda de massa, resultando na observação de apenas duas fases distintas (LIANG et al., 2009; ZHANG et al., 2010a, 2014).

A identificação desses eventos por meio das curvas TGA e dTG permite otimizar as condições de impregnação do enxofre na matriz carbonácea,

visando maximizar a retenção de enxofre ativo e melhorar o desempenho eletroquímico das LSBs. Compreender as interações entre o enxofre e a matriz é crucial para minimizar problemas como a difusão de polissulfetos e a perda de capacidade durante os ciclos de carga e descarga (JI e NAZAR, 2010; SEH et al., 2016; SUN et al., 2014; ZHANG et al., 2014).

Para avaliar a quantidade de sílica residual presente na casca de arroz e no CMK-3, também foram realizadas TGAs. A casca de arroz é conhecida por seu alto teor de sílica, que pode influenciar nas propriedades finais dos materiais obtidos a partir dela (DELLA et al., 2001; JUNG et al., 2013). Durante a análise, a matéria orgânica é volatilizada, enquanto a sílica permanece como resíduo inorgânico. A TGA permite quantificar essa sílica residual pela diferença de massa antes e após a volatilização completa da matéria orgânica. Essa informação é essencial para entender a influência da sílica nas propriedades estruturais e eletroquímicas dos eletrodos derivados da casca de arroz (ABE et al., 2022; DAULAY et al., 2022; JU et al., 2016; JUNG et al., 2013; KIM et al., 2017).

Posteriormente, as nanofibras eletrofiadas de Nb_2O_5 foram avaliadas como aditivos em baterias RHC/S, visando determinar seu impacto nas propriedades eletroquímicas das LSBs. Conforme descrito na seção 4.4, essas nanofibras são inicialmente sintetizadas a partir de precursores dos óxidos em uma matriz polimérica e depois submetidas a tratamento térmico para conversão em estruturas cerâmicas.

A TGA das nanofibras poliméricas permite monitorar as perdas de massa associadas à decomposição do polímero precursor (PVA) e do precursor do óxido (OAN). A curva derivada da TGA (dTG) auxilia na identificação das temperaturas específicas dessas decomposições, apresentando picos correspondentes às etapas de degradação de forma pontual para cada um deles (HATAKEYAMA e QUINN, 1999; WENDLANDT, 1974). A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) complementa esses dados, fornecendo informações sobre as transições endotérmicas e exotérmicas associadas aos processos de decomposição e cristalização (HÖHNE et al., 2003; WENDLANDT, 1974). A análise conjunta destas técnicas permite, então, otimizar as condições de calcinação, como temperatura, taxa de aquecimento e atmosfera, para obter nanofibras cerâmicas com propriedades estruturais e morfológicas adequadas, garantindo a formação das fases cristalinas desejadas e preservando a morfologia das nanofibras (QI et al., 2013; RIANJANU et al., 2024).

4.6.4.1 Configuração Experimental, Instrumentação e Análise de Dados

As TGAs das matrizes carbonáceas RHC, CMK-3 e CMK-3/ SiO_2 foram realizadas no equipamento Mettler Toledo TGA 2 Star. Antes de cada leitura, foi realizada uma medida em branco do cadinho vazio para correção dos dados. As amostras (5-10 mg) foram acondicionadas em cadinhos de alumina de 90 μL , com faixa de temperatura de 30 °C a 800 °C e taxa de aquecimento de 10

°C/min. Para atmosfera inerte, utilizou-se fluxo de nitrogênio; para atmosfera oxidativa, utilizou-se uma mistura de nitrogênio e oxigênio.

As análises simultâneas de TGA e DSC das nanofibras poliméricas de Nb₂O₅ foram conduzidas no equipamento TA Instruments SDT 650. As amostras (5-10 mg) foram preparadas em cadinhos de alumina de 90 µL e analisadas sob nitrogênio (60 mL/min), com taxa de aquecimento de 10°C/min, com faixa de temperatura de 30°C a 900°C.

4.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FE-SEM) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

A Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FE-SEM, *Field Emission Scanning Electron Microscopy*) é uma técnica avançada de análise microscópica que permite a obtenção de imagens de alta resolução da superfície de materiais em escala nanométrica. O princípio fundamental do FE-SEM baseia-se na interação de um feixe de elétrons focalizado na superfície da amostra, resultando em diversos sinais que podem ser coletados para formar imagens detalhadas da morfologia e topografia (LUDWIG REIMER, 1998).

A fonte de emissão de campo usada no FE-SEM gera um feixe de elétrons altamente coerente e com baixo espalhamento energético, o que resulta em uma resolução espacial superior à obtida em microscópios eletrônicos de varredura convencionais (ZHOU e WANG, 2007). A emissão de elétrons por efeito de campo ocorre quando um campo elétrico intenso é aplicado a um emissor com raio de curvatura muito pequeno, permitindo a extração de elétrons por tunelamento quântico (ORLOFF et al., 2003).

O feixe de elétrons no FE-SEM interage com a amostra através de vários processos, incluindo espalhamento elástico e inelástico (EGERTON, 2016). O espalhamento elástico é responsável pelos elétrons retroespalhados (BSE, *backscattered electrons*), que fornecem informações sobre o número atômico dos elementos presentes (WILLIAMS e CARTER, 2009). O espalhamento inelástico gera elétrons secundários (SE, *secondary electrons*), que são utilizados para formar imagens de alta resolução de topografia superficial (GOODHEW et al., 2000).

A profundidade de penetração do feixe de elétrons depende da energia dos elétrons incidentes e da densidade eletrônica do material (WATT, 1997). Para materiais leves, como o carbono, o volume de interação é maior, enquanto materiais pesados apresentam menor profundidade de penetração (GOLDSTEIN et al., 2017). Isso é relevante na análise das matrizes carbonáceas e das nanofibras de Nb₂O₅, permitindo ajustar as condições experimentais para otimizar a resolução e o contraste das imagens (GOODHEW et al., 2000).

A alta resolução obtida pelo FE-SEM é crucial para a caracterização das matrizes carbonáceas derivadas de casca de arroz (RHC) e CMK-3/CMK-3_SiO₂, bem como das nanofibras poliméricas e cerâmicas de Nb₂O₅. A técnica permite observar detalhes estruturais, como porosidade, tamanho e distribuição

de partículas, e a morfologia das nanofibras, informações essenciais para compreender as propriedades desses materiais (JI e NAZAR, 2010; MANTHIRAM et al., 2015; QI et al., 2013; VISWANATHAMURTHI et al., 2003).

A Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS, *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) é uma técnica complementar ao FE-SEM que possibilita a análise qualitativa e semiquantitativa da composição elementar das amostras (GOLDSTEIN et al., 2017). Quando o feixe de elétrons interage com a amostra, ocorre a ionização de átomos próximos à superfície, resultando na emissão de raios-X característicos dos elementos presentes (WILLIAMS e CARTER, 2009). Esses raios-X são detectados pelo sistema EDS, permitindo identificar e quantificar os elementos químicos na região analisada (NEWBURY e RITCHIE, 2014).

No EDS, a resolução espacial é limitada pelo volume de interação dos raios-X gerados, que é maior do que o volume de interação dos elétrons secundários. Portanto, a análise composicional obtida pelo EDS representa uma média da região próxima ao ponto de incidência do feixe. Para minimizar esse efeito e obter informações mais precisas, podem ser utilizados métodos como mapeamento de raios-X e perfis de linha (JENKINS, 1995). A calibração do sistema EDS é essencial para garantir a precisão das análises quantitativas. Padrões de referência e correções de fatores como absorção, fluorescência secundária e efeitos de matriz são aplicados para melhorar a confiabilidade dos resultados (PACKWOOD e BROWN, 1981).

A caracterização das matrizes carbonáceas e das nanofibras de Nb₂O₅ utilizando FE-SEM e EDS é fundamental para entender melhor a correlação entre a estrutura dos materiais e seu desempenho eletroquímico em LSBs (JI et al., 2009, 2011; MANTHIRAM et al., 2013, 2015). A aplicação do EDS é particularmente importante neste trabalho para confirmar a presença de elementos-chave, como o silício nas matrizes carbônicas (RHC, CMK-3 e CMK-3_SiO₂), além de detectar possíveis impurezas que possam afetar o desempenho das LSBs (MANTHIRAM et al., 2013). A morfologia porosa das matrizes carbonáceas, passível de observação por FE-SEM, é intimamente ligada à capacidade de armazenamento de enxofre e a condução eletrônica (JI e NAZAR, 2010), enquanto a composição e homogeneidade das nanofibras de Nb₂O₅ podem afetar a cinética de reação da bateria e a estabilidade cíclica (SEH et al., 2016). Portanto, a combinação das técnicas SEM e EDS fornece uma compreensão abrangente da relação entre estrutura, morfologia e composição química dos materiais estudados, contribuindo para otimizar o desempenho das LSBs (SEH et al., 2016).

4.6.5.1 Configuração Experimental, Instrumentação e Análise de Dados

As análises de FE-SEM e EDS foram realizadas para caracterizar as características morfológicas e composicionais das amostras. As análises de FE-SEM/EDS para a CMK-3_SiO₂ foram conduzidas utilizando um microscópio Zeiss Auriga operado a 1,5 kV com uma distância de trabalho de 3,6 mm. Para as amostras CMK-3, RHC e Nb₂O₅, as análises foram realizadas em um microscópio JEOL® 6700, ajustado a 2,0 kV com uma distância de trabalho de 3,0 mm. Para as análises EDS das amostras RHC e CMK-3, foram utilizadas duas magnificações: 100x e 3.000x, com o objetivo de obter uma compreensão mais detalhada da composição das amostras. As medições foram realizadas com uma tensão de aceleração de 15 kV.

4.6.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR, *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*) é uma técnica analítica amplamente utilizada para identificar grupos funcionais e estudar estruturas moleculares em materiais orgânicos e inorgânicos (STUART, 2005). O princípio fundamental da FT-IR baseia-se na interação da radiação infravermelha com as moléculas da amostra, onde a absorção de energia em frequências específicas corresponde às transições vibracionais das ligações químicas presentes (SMITH, 2011).

No espectro infravermelho, as moléculas exibem modos vibracionais que incluem estiramentos (*stretching*) e deformações (*bending*) das ligações químicas (PAVIA et al., 2014). Quando a frequência da radiação infravermelha incidente coincide com a frequência natural de vibração de uma ligação química, ocorre absorção de energia, resultando em picos característicos no espectro (HOLLAS, 2004). Esses picos servem como uma "impressão digital" molecular, permitindo a identificação de grupos funcionais específicos (SILVERSTEIN et al., 2005).

A técnica FT-IR utiliza um interferômetro de Michelson para obter um interferograma, que é uma representação da intensidade da radiação em função da diferença de caminho óptico (GRIFFITHS e DE HASETH, 2006). A transformada de Fourier é então aplicada ao interferograma para convertê-lo em um espectro de frequência convencional (SMITH, 2011). Isso permite uma aquisição rápida de dados com alta resolução espectral e relação sinal/ruído melhorada (STUART, 2005).

Na espectroscopia FT-IR, os principais modos vibracionais observados incluem os estiramentos (*stretching*) e as deformações (*bending*) (SKOOG et al., 2017). Os estiramentos referem-se a alterações no comprimento das ligações químicas e podem ser classificados em estiramentos simétricos ou assimétricos, dependendo do movimento das ligações. Uma ilustração destes modos pode ser vista na Figura 4.16. Os estiramentos geralmente aparecem em

frequências mais altas (maior número de onda) do que as deformações (SOCRATES, 2001).

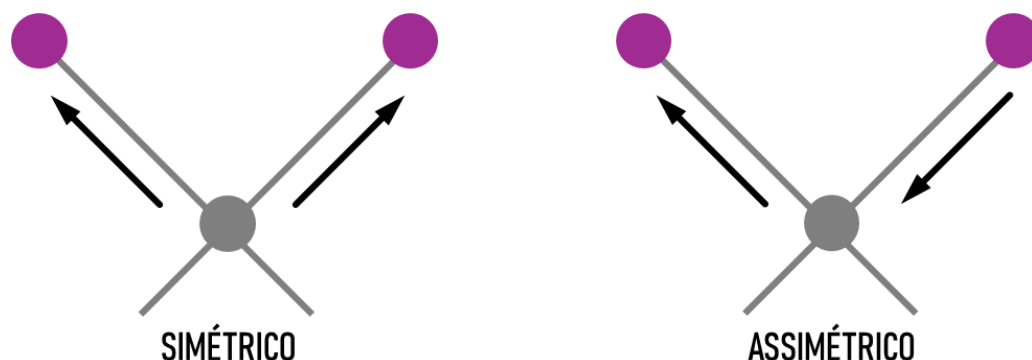


FIGURA 4.16 – Representação gráfica dos modos vibracionais de estiramento simétrico e assimétrico (Do autor).

Já as deformações, por sua vez, envolvem mudanças nos ângulos entre as ligações químicas, abrangendo diferentes tipos de movimentos, como cisalhamento/flexão (*scissoring*), torção (*twisting*), balanço (*rocking*) e oscilação (*wagging*) (SKOOG et al., 2017; SOCRATES, 2001). Estes movimentos são ilustrados na Figura 4.17. A posição e a intensidade dos picos no espectro infravermelho dependem da massa dos átomos envolvidos e da força das ligações químicas, conforme descrito pela lei de Hooke aplicada a sistemas moleculares (BANWELL e MCCASH, 1994).

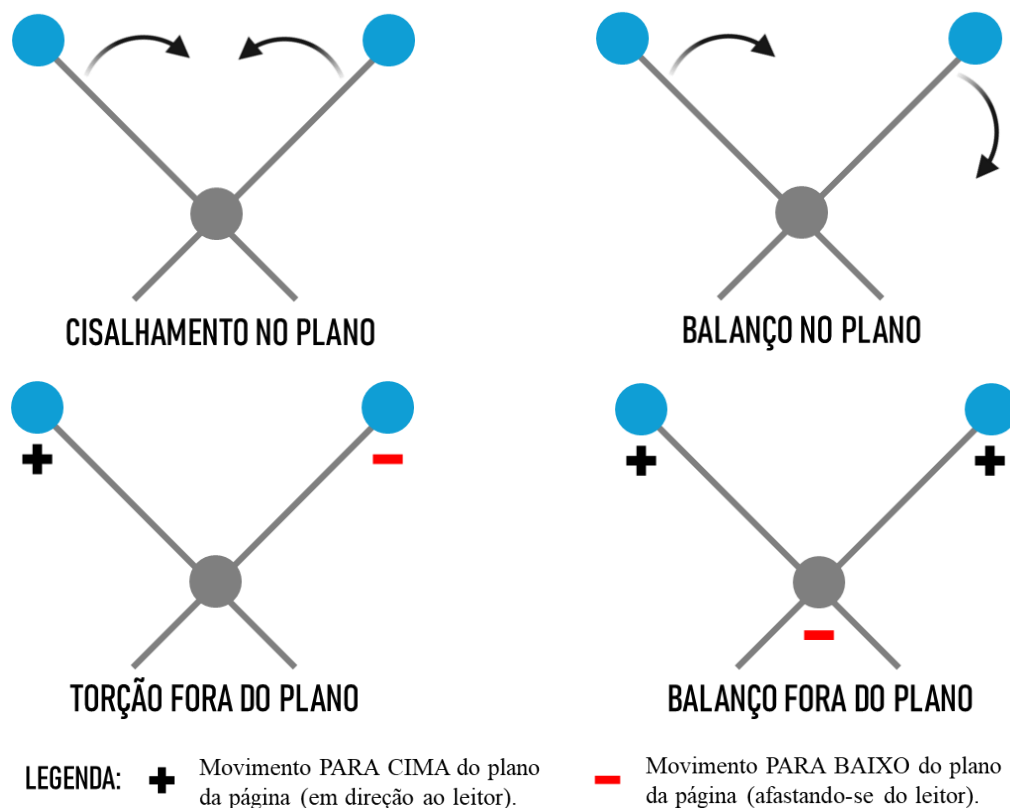


FIGURA 4.17 – Representação gráfica dos modos vibracionais de deformações (Do autor).

Os modos vibracionais principais são essenciais para a identificação de grupos funcionais específicos e para a análise estrutural dos materiais. O estiramento das ligações O–H e N–H ocorre na região espectral de 3200 a 3600 cm^{-1} , enquanto o estiramento C–H, característico de compostos alifáticos, aparece entre 2800 e 3000 cm^{-1} . Já o estiramento C=O, que é uma marca importante para carbonilas, está entre 1650 e 1750 cm^{-1} . A vibração de estiramento C=C ocorre na faixa de 1600 a 1680 cm^{-1} . Para o estiramento das ligações C–O, observa-se uma banda na região de 1000 a 1300 cm^{-1} , enquanto o estiramento Si–O–Si se situa entre 1000 e 1100 cm^{-1} . Por fim, as vibrações envolvendo ligações metal–oxigênio (M–O) aparecem abaixo de 1000 cm^{-1} (NAKAMOTO, 2008).

Neste trabalho, utilizou-se um espectrômetro FT-IR no modo de reflexão total atenuada (ATR, *Attenuated Total Reflectance*). O modo ATR é particularmente vantajoso para a análise de sólidos, pois permite a obtenção de espectros diretamente da superfície da amostra sem necessidade de preparação complexa (CHALMERS e GRIFFITHS, 2002; LARKIN, 2017). A profundidade de penetração da radiação infravermelha no modo ATR é da ordem de micrômetros, tornando-o ideal para materiais em pó ou em forma de filme (GRIFFITHS e DE HASETH, 2006). O microscópio acoplado ao FT-IR, quando disponível, permite focalizar áreas específicas da amostra, aumentando a precisão da análise e possibilitando o estudo de heterogeneidades no material (EID, 2022). Isso é especialmente útil para materiais com morfologia complexa, como nanomateriais e matrizes porosas.

A FT-IR é uma ferramenta importante na caracterização de materiais carbonáceos e óxidos metálicos, pois permite identificar grupos funcionais e ligações químicas que influenciam as propriedades físicas e químicas dos materiais (LARKIN, 2017). No caso das matrizes carbonáceas derivadas da casca de arroz e da CMK-3, a técnica auxilia na identificação de grupos funcionais superficiais, como grupos hidroxila, carboxila e éter, que podem afetar a interação com outros componentes em LSBs. Além disso, a presença de sílica nas matrizes pode ser confirmada pela detecção de bandas características das ligações Si–O–Si (GUO et al., 2020).

Para as nanofibras de Nb_2O_5 produzidas por eletrofiação a partir de soluções contendo álcool polivinílico (PVA), oxalato amoniacal de nióbio e ácido acético, a FT-IR permite monitorar a transição das fibras poliméricas para cerâmicas após o tratamento térmico. A técnica é útil para verificar a decomposição dos componentes orgânicos (PVA e oxalato) e a formação das ligações Nb–O no óxido de nióbio (RUWER, 2022; WANG et al., 2021).

Dessa forma, a espectroscopia FT-IR fornece informações fundamentais sobre a estrutura química e a presença de grupos funcionais nos materiais estudados, contribuindo para a compreensão de suas propriedades e inferir os potenciais de aplicação destes materiais em dispositivos eletroquímicos.

4.6.6.1 Configuração Experimental, Instrumentação e Análise de Dados

As análises de FT-IR das amostras SBA-15, RHC e CMK-3 foram realizadas em um espectrômetro de micro-FTIR Bruker Lumos II, utilizando o modo ATR (reflectância total atenuada) com exclusão automática de *background* (10 varreduras). Todas as amostras foram focalizadas por meio do microscópio acoplado ao equipamento (objetiva 8x do Lumos). Foram obtidas 128 varreduras (*scans*) com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} , cobrindo a faixa espectral de 4000 a 600 cm^{-1} .

Para as amostras poliméricas e cerâmicas de Nb_2O_5 , as análises de FT-IR foram realizadas em um espectrômetro FT-IR Agilent Cary 630, também em modo ATR, com resolução de 4 cm^{-1} na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} .

4.6.7 Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) e Determinação da Largura de Banda Proibida (Band Gap)

A espectroscopia de reflectância difusa (DRS, *Diffuse Reflectance Spectroscopy*) é uma técnica amplamente utilizada para investigar as propriedades ópticas de materiais sólidos, especialmente aqueles em forma de pó ou com superfícies rugosas, onde a transmitância direta não é facilmente mensurável (KORTÜM, 1969). A DRS permite a análise das transições eletrônicas em materiais semicondutores e isolantes, possibilitando a determinação da largura de banda proibida (*band gap*), que é uma propriedade fundamental para compreender o comportamento eletrônico e óptico dos materiais (MORRISON, 1980; TAUC et al., 1966).

Nesta técnica, um feixe de luz é direcionado à amostra, e a luz refletida difusamente é coletada e analisada. Devido ao espalhamento múltiplo da luz dentro do material, a reflectância difusa contém informações sobre a absorção interna do material (SKOOG et al., 2017). Para extrair informações quantitativas sobre a absorção óptica a partir dos dados de reflectância difusa, é necessário utilizar modelos teóricos que relacionem a reflectância ao coeficiente de absorção.

O modelo de Kubelka-Munk é amplamente empregado para este fim (KUBELKA e MUNK, 1931). Segundo este modelo, a função de Kubelka-Munk $F(R)$ é definida conforme a Equação 4.31:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (4.31)$$

Onde R é a reflectância difusa absoluta da amostra. A função $F(R)$ é proporcional ao coeficiente de absorção α do material, assumindo que o coeficiente de espalhamento é constante na região espectral de interesse (KUBELKA, 1948; MAKUŁA et al., 2018).

Para determinar a largura de banda proibida E_g do material, utiliza-se o método de Tauc, que relaciona a absorção óptica à energia dos fótons

incidentes (TAUC, 1968; TAUC et al., 1966). A relação de Tauc é expressa pela Equação 4.32:

$$[F(R)h\nu]^n = A(h\nu - E_g) \quad (4.32)$$

Onde h é a constante de Planck; ν é a frequência da radiação incidente; $h\nu$ é a energia do fóton; A é uma constante relacionada à transição eletrônica do material específico; n é um parâmetro que depende do tipo de transição eletrônica do material: $n = 2$ para transições indiretas permitidas e $n = 1/2$ para transições diretas permitidas (PANKOVE, 1975; TAUC, 1968; TAUC et al., 1966).

O procedimento para determinar E_g , a energia de *band gap*, consiste em calcular $F(R)$ a partir dos dados experimentais de reflectância difusa, multiplicar $F(R)$ pela energia do fóton $h\nu$, elevar ao expoente adequado n e plotar $[F(R)h\nu]^n$ em função de $h\nu$. A partir do gráfico, a porção linear correspondente à absorção fundamental é identificada, e a extrapolação dessa reta até interceptar o eixo de energia fornece o valor de E_g . Para linearizar a relação de Tauc e facilitar a determinação do *band gap* E_g , fazemos o gráfico de $[F(R)h\nu]^2$ versus $h\nu$ para transições diretas ($n = 1/2$) e o gráfico de $[F(R)h\nu]^{1/2}$ versus $h\nu$ para transições indiretas ($n = 2$), permitindo que o valor de E_g seja encontrado diretamente na interseção com o eixo $h\nu$ (PANKOVE, 1975; TAUC, 1968; TAUC et al., 1966).

Este método é particularmente útil para materiais em pó ou nanoestruturados, nos quais a transmitância é baixa ou inexistente, e a reflectância difusa é a principal fonte de informação sobre as propriedades ópticas (KORTÜM, 1969; MAKUŁA et al., 2018). A precisão da determinação do *band gap* depende da qualidade dos dados experimentais e da correta aplicação dos modelos teóricos.

Aplicando essa técnica ao Nb_2O_5 , um semicondutor de *band gap* largo, é possível determinar sua largura de banda proibida e compreender melhor suas propriedades eletrônicas. O material apresenta valores típicos de E_g entre 3,2 e 3,4 eV (HOSSAIN et al., 2019; RUWER, 2022), e conhecer esse parâmetro é importante para avaliar seu potencial em aplicações que envolvem processos eletrônicos. No contexto das LSBs, embora a relação direta entre o *band gap* do Nb_2O_5 e o desempenho eletroquímico não seja imediata, conhecer essa propriedade é útil. Um *band gap* adequado pode influenciar a condutividade eletrônica e a atividade catalítica do material, afetando a adsorção e conversão de polissulfetos de lítio. Isso pode contribuir para mitigar o efeito *shuttle*, melhorar a eficiência das reações redox e aumentar a estabilidade ciclável das baterias (CAO et al., 2021; CHEN et al., 2021a; TAO et al., 2016).

4.6.7.1 Configuração Experimental, Instrumentação e Análise de Dados

As medidas de DRS foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV-Vis equipado com acessório de reflectância difusa (modelo UV-2600, Shimadzu, com esfera integradora ISR-2600Plus). As amostras de nanofibras de Nb_2O_5 foram preparadas depositando o pó sobre porta amostra de quartzo, garantindo uma superfície homogênea e evitando efeitos de espalhamento indesejados (KORTÜM, 1969). Os espectros de reflectância difusa foram obtidos na faixa de comprimento de onda de 200 a 1000 nm, com passo de 1 nm. O sulfato de bário (BaSO_4) foi utilizado como padrão de referência devido à sua alta reflectância difusa em toda a região UV-Vis, o que permite uma calibração adequada do equipamento (TAUC et al., 1966).

4.6.8 Análise Reológica por Reometria Rotacional

A análise reológica por reometria rotacional é fundamental para caracterizar as propriedades de fluxo e deformação de soluções poliméricas utilizadas em processos de eletrofiação. No contexto deste trabalho, compreender o comportamento reológico da solução composta por álcool polivinílico (PVA), oxalato amoniacal de nióbio e ácido acético é altamente indicado para assegurar a formação de nanofibras contínuas de Nb_2O_5 (MCKEE et al., 2004).

A reometria rotacional permite avaliar a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento aplicada à solução, fornecendo informações sobre a viscosidade aparente e o comportamento reológico do sistema. Essas propriedades são cruciais para prever como a solução se comportará durante o processo de eletrofiação (MEZGER, 2011).

Por meio dessa técnica, é possível identificar se a solução apresenta comportamento newtoniano, onde a viscosidade permanece constante, pseudoplástico, em que a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, ou dilatante, caracterizado pelo aumento da viscosidade com a taxa de cisalhamento. Para soluções poliméricas destinadas à eletrofiação, um comportamento pseudoplástico é geralmente desejável, pois favorece a formação de fibras uniformes (DEITZEL et al., 2001).

A viscosidade aparente da solução influencia diretamente a estabilidade do jato durante a eletrofiação e a formação das fibras. Viscosidades muito baixas podem resultar na formação de gotas em vez de fibras, enquanto viscosidades muito altas podem dificultar o fluxo da solução através da seringa (SHENOY et al., 2005). Portanto, a caracterização reológica é importante para garantir que a solução tenha propriedades adequadas para o processo, sendo que a determinação da viscosidade ideal deve ser ajustada caso a caso, considerando as características específicas de cada sistema polimérico e as condições operacionais da eletrofiação.

A realização da análise reológica neste estudo permitiu confirmar que a solução polimérica selecionada como ideal com base nas análises FE-SEM possui propriedades reológicas apropriadas para a eletrofiação, resultando na

formação de nanofibras contínuas. Além disso, a compreensão das propriedades reológicas auxilia na reprodução e controle do processo, garantindo a consistência nos resultados (RAMAKRISHNA et al., 2006).

4.6.8.1 Configuração Experimental, Instrumentação e Análise de Dados

As análises reológicas da solução polimérica precursora escolhida foram realizadas no reômetro rotacional Physica MCR301 (Anton Paar) com geometria de cilindro concêntrico. A solução polimérica de PVA, oxalato amoniacal de nióbio e ácido acético foi colocada no copo de amostra metálico, eliminando bolhas de ar. As medições foram feitas com 50 pontos de taxa de cisalhamento no intervalo de $0,1 \text{ s}^{-1}$ a 100 s^{-1} , registrando-se a viscosidade aparente ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) e a tensão de cisalhamento (Pa). Cada ponto foi avaliado em duplicata, com cálculo da média e desvio padrão para análise dos resultados.

4.6.9 Análise Elementar CHNS

A análise elementar CHNS (*Carbon-Hydrogen-Nitrogen-Sulfur*) é uma técnica quantitativa para determinar as porcentagens de C, H, N e S em amostras orgânicas e inorgânicas. Essa técnica é especialmente relevante na caracterização de materiais carbonáceos e seus compósitos, fornecendo dados cruciais sobre a composição elementar, que influenciam diretamente as propriedades e o desempenho em aplicações eletroquímicas, como nas LSBs (PELLA e COLOMBO, 1978; SALZER, 1971; SULLIVAN e GROB, 1983).

O método baseia-se na combustão completa da amostra em uma atmosfera rica em oxigênio a temperaturas elevadas, geralmente entre $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Durante a combustão, o carbono converte-se em dióxido de carbono (CO_2), o hidrogênio em água (H_2O), o nitrogênio em nitrogênio gasoso (N_2) ou óxidos de nitrogênio (NO_x), e o enxofre em dióxido de enxofre (SO_2) (KROTZ e GIAZZI, 2014; PELLA e COLOMBO, 1973). Esses gases são então transportados por um gás portador inerte, geralmente hélio, através de um sistema de separação e detecção. A separação é realizada por cromatografia gasosa (GC, *Gas Chromatography*), onde os gases são separados com base em suas interações com a fase estacionária da coluna cromatográfica, enquanto a detecção é realizada por um detector de condutividade térmica (TCD, *Thermal Conductivity Detector*), que mede as variações na condutividade térmica conforme cada gás passa pelo detector (FADEEVA et al., 2008; PELLA e COLOMBO, 1972; REZL e JANÁK, 1973).

A quantidade de cada elemento é determinada medindo-se a intensidade do sinal correspondente no detector, que é proporcional à concentração do componente na amostra. Para garantir a precisão e a exatidão dos resultados, o equipamento é calibrado utilizando padrões com composições conhecidas, como, por exemplo, o BBOT, 2,5-Bis (5-terc-butil-benzoxazol-2-il) tiofeno, utilizado como padrão para a configuração CHNS (KROTZ e GIAZZI, 2014; REZL, 1982). A técnica oferece várias vantagens, incluindo alta precisão e

sensibilidade, rapidez na análise e um requerimento mínimo de amostra, que é benéfico quando a quantidade de material é limitada. No entanto, a análise CHNS é destrutiva, pois a amostra é consumida durante a combustão, impossibilitando análises subsequentes no mesmo material. A preparação cuidadosa das amostras é crucial para evitar contaminações e garantir resultados confiáveis (KUVEKE et al., 2022; PELLA e COLOMBO, 1978; REZL, 1982; SULLIVAN e GROB, 1983).

No contexto do desenvolvimento de LSBs, a análise elementar CHNS é especialmente relevante para quantificar a porcentagem de carbono e enxofre presente nas amostras. O desempenho dessas baterias depende diretamente da quantidade de enxofre, uma vez que é o principal material ativo nas reações eletroquímicas dessas baterias. A quantificação do enxofre retido na matriz CMK-3 permite avaliar a eficiência da infiltração e a interação entre o enxofre e a estrutura carbonácea. Além disso, o enxofre fortemente adsorvido ou confinado na matriz, isto é, o enxofre não superficial, contribui para melhorar a condutividade eletrônica e na redução do efeito *shuttle* dos polissulfetos, aumentando a eficiência coulômbica e a durabilidade da bateria (FADEEVA et al., 2008; JI et al., 2009; SUN et al., 2014; ZHANG et al., 2014).

A análise elementar CHNS forneceu, assim, dados quantitativos fundamentais para confirmar as medidas de enxofre efetivamente incorporado na matriz após a eliminação do enxofre superficial, permitindo correlacionar esses resultados para diferentes temperaturas de infiltração de enxofre nas amostras de CMK-3_SiO₂ (matriz com alta quantidade de sílica).

4.6.9.1 Configuração Experimental, Instrumentação e Análise de Dados

As análises CHNS para as amostras CMK-3_SiO₂ (matriz carbonácea com alta quantidade de sílica) e RHC foram realizadas em um equipamento Flash EA 1112 da CE Instruments, atualmente Thermo Fisher Scientific, com o software Eager 200. Cerca de 2 mg de cada amostra foram pesados em cápsulas de estanho e submetidos à combustão a 950 °C. A calibração foi realizada com o padrão BBOT. As porcentagens dos elementos C, H, N e S foram calculadas em relação à massa total, e a diferença para 100% foi atribuída à fração de sílica, considerando que as amostras de CMK-3_SiO₂ e RHC são predominantemente compostas apenas por carbono e sílica, sendo a sílica o único outro componente não detectado diretamente pelo analisador CHNS.

4.7 Caracterização Eletroquímica das *Coin Cells*

As LSBs, conforme discutido na seção de introdução, emergem como uma das tecnologias mais promissoras para armazenamento de energia de alta densidade, devido à sua elevada capacidade teórica de aproximadamente 1675 mAh/g, que supera significativamente as baterias de íons de lítio convencionais. No entanto, desafios como a baixa condutividade elétrica do enxofre, a dissolução dos polissulfetos de lítio no eletrólito e a significativa expansão volumétrica

durante a ciclagem limitam o desempenho prático dessas baterias. Para entender e superar esses desafios, técnicas eletroquímicas como a ciclagem galvanostática com limitação de potencial e a voltametria cíclica são essenciais. Essas técnicas permitem caracterizar os processos eletroquímicos envolvidos, avaliar a eficiência dos materiais de eletrodo e otimizar o desempenho das LSBs. Ambas as técnicas, bem como a metodologia usada nos testes, serão detalhadas nesta seção.

4.7.1 Ciclagem Galvanostática com Limitação de Potencial (GCPL)

A ciclagem galvanostática com limitação de potencial (GCPL, *Galvanostatic Cycling with Potential Limitation*) é uma técnica eletroquímica essencial na caracterização de LSBs, permitindo avaliar a capacidade específica, a eficiência coulômbica e a estabilidade ciclável dos materiais de eletrodo. Nesta técnica, a bateria é submetida a ciclos de carga e descarga a uma corrente constante, dentro de limites de potencial pré-definidos, o que possibilita o monitoramento das reações eletroquímicas que ocorrem durante a operação. A GCPL permite determinar a capacidade específica, a eficiência coulômbica e a estabilidade ciclável dos materiais ativos. Nas LSBs, a ciclagem galvanostática revela informações cruciais sobre as etapas de redução e oxidação do enxofre e de seus intermediários polissulfetos.

Durante o processo de descarga das LSBs, o enxofre elementar (S_8) é reduzido sequencialmente, formando polissulfetos de lítio de cadeia longa (Li_2S_8 , Li_2S_6) e, posteriormente, polissulfetos de cadeia curta (Li_2S_4 , Li_2S_2), até a formação de sulfeto de lítio insolúvel (Li_2S) (EVERS e NAZAR, 2013; MANTHIRAM et al., 2014). Esse processo é refletido nas curvas de voltagem versus capacidade obtidas durante a ciclagem, que exibem dois platôs distintos: o primeiro, em torno de 2,4 V, associado à formação de polissulfetos de cadeia longa, e o segundo, próximo a 2,1 V, relacionado à formação de polissulfetos de cadeia curta e Li_2S (JI e NAZAR, 2010).

A limitação dos potenciais de corte (*cut off*) é fundamental para evitar reações indesejadas que possam comprometer a integridade da bateria, como a decomposição do eletrólito ou a deposição irreversível de Li_2S (BRUCE et al., 2011). O limite inferior de potencial, geralmente estabelecido em torno de 1,7 a 1,8 V, previne a formação excessiva de Li_2S , que pode levar à passivação do eletrodo e perda de capacidade. Já o limite superior, tipicamente ajustado para cerca de 2,8 V, evita a oxidação do eletrólito e a degradação dos materiais do eletrodo (WILD et al., 2015).

A análise dos dados obtidos permite avaliar a capacidade específica dos materiais, a eficiência coulômbica e a estabilidade ao longo dos ciclos. A capacidade específica é um indicador direto do desempenho do material ativo, enquanto a eficiência coulômbica reflete a reversibilidade das reações eletroquímicas. Em LSBs, a eficiência coulômbica pode ser afetada pelo efeito *shuttle*, fenômeno em que os polissulfetos solúveis migram entre os eletrodos,

causando perda de material ativo e autodescarga (MIKHAYLIK e AKRIDGE, 2004). Estratégias como a modificação do eletrólito, a introdução de intercamadas funcionais, ou o uso de materiais de carbono com estruturas porosas têm sido exploradas para minimizar esses efeitos e melhorar a retenção de capacidade (JI et al., 2011; JI e NAZAR, 2010; LIANG et al., 2009; MANTHIRAM et al., 2015; ZHANG et al., 2010a). Isso é discutido em maiores detalhes na seção de revisão bibliográfica.

Na caracterização eletroquímica de LSBs, um dos principais parâmetros de interesse é a capacidade específica (em Ah/g ou em mAh/g) em função do número de ciclos de carga e descarga. A capacidade específica é definida como a quantidade de carga elétrica armazenada por unidade de massa do material ativo, sendo um indicador crucial do desempenho eletroquímico do eletrodo (BRUCE et al., 2011; MANTHIRAM et al., 2014). A análise da capacidade específica ao longo dos ciclos permite avaliar a eficiência, a estabilidade ciclável e a provável vida útil da bateria.

A capacidade específica é influenciada pela corrente aplicada durante os processos de carga e descarga, comumente referida como Taxa C (*C-rate*). À medida que a *C-rate* aumenta, isto é, à medida que a corrente aumenta, a capacidade específica tende a diminuir devido a limitações cinéticas e de transporte de massa (JI e NAZAR, 2010; ZHANG, 2013). Portanto, para comparar adequadamente o desempenho entre diferentes materiais ou configurações de eletrodo, é essencial realizar os testes de ciclagem galvanostática a uma *C-rate* constante, garantindo condições experimentais equivalentes.

A *C-rate* é definida como a corrente necessária para carregar ou descarregar completamente uma bateria em um determinado período de tempo. Uma *C-rate* de 1C corresponde à corrente que permite carregar ou descarregar a bateria em 1 h. Múltiplos de 1C (como 2C, 5C, 10C) implicam em tempos de carga/descarga mais curtos (respectivamente 30 min, 12 min, 6 min), enquanto submúltiplos de 1C (como C/2, C/5, C/10) resultam em tempos mais longos (respectivamente 2 h, 5 h, 10 h) (JI e NAZAR, 2010; SU e MANTHIRAM, 2012). A corrente aplicada (*I*) correspondente a uma determinada *C-rate* pode ser calculada utilizando a Equação 4.33:

$$I = C\text{-rate} \cdot Q_{teo} \cdot m_{MA} \cdot f \cdot s_S \quad (4.33)$$

Onde *I* é a corrente aplicada (A); *C-rate* é a taxa de carga/descarga (h⁻¹); *Q_{teo}* é a capacidade teórica específica do material ativo (Ah/g), que para o enxofre é de 1,675 Ah/g (JI e NAZAR, 2010); *m_{MA}* é a massa do material ativo (g), obtida subtraindo-se a massa do disco suporte de alumínio *m_{Al}* da massa total do eletrodo *m_E*, ou seja, *m_{MA}* = *m_E* - *m_{Al}*; *f* é a fração mássica de material ativo no eletrodo, representando a proporção de enxofre em relação aos demais componentes (por exemplo, condutores e aglutinantes). Neste estudo, *f* = 0,8 (ou

80%). s_S é a fração de enxofre em relação à massa total do eletrodo. Neste estudo, $s_S = 0,66$ (ou 66%).

A capacidade total do eletrodo Q_{total} está relacionada à corrente aplicada e à *C-rate* pela expressão $Q_{total} = I/C\text{-rate}$, então a Equação 4.34 mostra como calcula-se a Q_{total} :

$$Q_{total} = Q_{teo} \cdot m_{MA} \cdot f \cdot s_S \quad (4.34)$$

Dessa forma, a capacidade total do eletrodo é determinada pela capacidade teórica do material ativo, ajustada pela massa efetiva do material ativo através dos fatores individuais de fração mássica. Isso mostra que a capacidade total é uma propriedade intrínseca do sistema, definida pelos parâmetros físicos e químicos do material ativo (MANTHIRAM et al., 2014).

4.7.1.1 Configuração Experimental, Instrumentação e Análise de Dados

A caracterização eletroquímica das *coin cells* foi realizada por meio de ensaios de ciclagem galvanostática (GCPL), utilizando uma janela de potencial entre 1,8 V e 2,8 V. A ativação inicial das células foi conduzida em um ciclo de carga e descarga com uma corrente de 0,05C (C/20). Após a etapa de ativação, os ensaios subsequentes foram realizados a uma taxa de corrente de 0,1C (C/10), mantendo os limites de potencial definidos.

Os experimentos foram executados em um sistema de teste de baterias Maccor Series 4000, que permite controle preciso dos parâmetros de corrente e potencial, além de coleta contínua de dados. Todos os estágios do processo de ciclagem foram monitorados, com registro das variações de voltagem ao longo do tempo. Os dados obtidos foram utilizados para calcular a capacidade de carga e descarga das células, a eficiência coulômbica e a estabilidade ciclável ao longo de até 300 ciclos.

4.7.2 Voltametria cíclica (CV)

A voltametria cíclica (CV, *Cyclic Voltammetry*) é uma técnica eletroquímica amplamente utilizada para investigar os mecanismos de reação, a reversibilidade e a cinética dos processos em sistemas como as LSBs. Nessa técnica, o potencial aplicado ao eletrodo é varrido linearmente entre dois valores limites a uma taxa de varredura constante, registrando-se a corrente resultante em função do potencial. Os voltamogramas obtidos fornecem informações sobre os potenciais nos quais ocorrem as reações redox e sobre a reversibilidade dos processos eletroquímicos.

Em LSBs, a voltametria cíclica permite identificar os picos de corrente associados às reações de oxidação e redução do enxofre e de seus polissulfetos. Durante a varredura catódica, são observados picos correspondentes à redução do enxofre elementar (S_8) para polissulfetos de cadeia longa (Li_2S_6 ,

Li_2S_4) e, subsequentemente, para polissulfetos de cadeia curta (Li_2S_2) e sulfeto de lítio Li_2S . Na varredura anódica, os picos refletem a oxidação de Li_2S e polissulfetos de cadeia curta de volta a polissulfetos de cadeia longa e enxofre elementar (HUANG et al., 2019b; MANTHIRAM et al., 2013). A posição e a intensidade desses picos podem ser influenciadas por diversos fatores, como a condutividade do eletrodo, a difusão dos íons no eletrólito e a presença de catalisadores (EVERS e NAZAR, 2013).

A posição e a intensidade dos picos nos voltamogramas fornecem informações valiosas sobre os potenciais nos quais ocorrem as reações redox e sobre a reversibilidade dos processos. A dependência da corrente de pico com a taxa de varredura é utilizada para inferir os mecanismos de transporte envolvidos. Por exemplo, se a corrente de pico varia linearmente com a raiz quadrada da taxa de varredura, o processo é tipicamente controlado por difusão. Se a relação é linear com a taxa de varredura, indica um processo controlado pela adsorção ou por reações superficiais (HUANG et al., 2019b).

A voltametria também é empregada para avaliar o impacto de modificações nos materiais dos eletrodos em LSBs. Alterações na condutividade elétrica, na morfologia ou na presença de catalisadores podem influenciar significativamente as reações eletroquímicas, refletindo-se nos voltamogramas. A incorporação de materiais de carbono condutores, como grafeno ou nanotubos de carbono, ou de catalisadores de superfície, pode aumentar a atividade eletroquímica do enxofre, resultando em picos de corrente mais intensos e deslocados para potenciais mais favoráveis (MANTHIRAM et al., 2015; SEH et al., 2016). Por exemplo, o uso de grafeno ou nanotubos de carbono como aditivos pode melhorar a dispersão do enxofre, minimizar o efeito *shuttle* dos polissulfetos e reduzir a resistência elétrica do eletrodo (SEH et al., 2016).

Apesar da utilidade da voltametria cíclica, a interpretação dos voltamogramas em LSBs pode ser complexa devido à sobreposição de picos correspondentes a múltiplas reações redox e à presença de correntes capacitivas associadas à adsorção de polissulfetos na superfície do eletrodo (EVERS e NAZAR, 2013). Para uma compreensão mais aprofundada dos processos eletroquímicos, a voltametria cíclica é frequentemente combinada com outras técnicas, como a espectroscopia de impedância eletroquímica e a técnica galvanostática de carga-descarga (EVERS e NAZAR, 2013; ZHANG, 2013). Os desafios específicos das LSBs, como a dissolução dos polissulfetos e as reações multietapas, requerem uma interpretação cuidadosa dos dados obtidos pelas técnicas eletroquímicas.

4.7.2.1 Configuração Experimental, Instrumentação e Análise de Dados

Os experimentos de voltametria cíclica foram conduzidos para investigar o comportamento eletroquímico dos compósitos à base de carbono com enxofre (C/S) para as amostras de RHC e CMK-3. As medidas foram realizadas utilizando um sistema de dois eletrodos, composto por um eletrodo de trabalho

(material C/S) e um contraeletrodo de lítio, em *coin cells* montadas dentro de uma *glovebox* sob atmosfera inerte de argônio. O eletrólito utilizado foi uma solução de 1M LiTFSI e 0,4M LiNO₃ em DOL/DME (1:1 v/v).

O sistema eletroquímico utilizado foi um potenciostato/galvanostato VSP da Bio-Logic Science Instruments, controlado pelo software EC-Lab versão 11.43. As medições foram conduzidas com uma taxa de varredura de 0,1 mV/s, entre os potenciais de 1,9 V e 2,7 V vs Li/Li⁺, para os três primeiros ciclos. A faixa de corrente foi definida de forma automática, com resolução de 100 nA.

5 Resultados e Discussão

Os resultados e discussões serão apresentados nesta seção. Inicialmente, são abordadas a síntese e a caracterização das matrizes carbonáceas de primeira e segunda geração, RHC e CMK-3/CMK-3_SiO₂, respectivamente, com ênfase na influência do teor de sílica e nos tratamentos das amostras sobre a estrutura e as propriedades dos materiais. Em seguida, exploram-se os estudos de infiltração de enxofre nessas matrizes, identificando-se as temperaturas ideais e os efeitos na capacidade de infiltração. Além disso, avalia-se o desempenho eletroquímico dos materiais sintetizados, com otimização de parâmetros como o tipo de separador, o volume e a distribuição do eletrólito. Por fim, discute-se o impacto da adição de nanofibras de Nb₂O₅ na melhoria da estabilidade ciclável das LSBs. A caracterização das matrizes carbonáceas e das nanofibras são feitas de forma separada devido às suas características intrínsecas diversas.

5.1 Caracterização das Matrizes Carbonáceas

Os resultados de caracterização das matrizes carbonáceas com alto teor de sílica (CMK-3_SiO₂), baixo teor de sílica (CMK-3) e de carbono duro obtido da casca de arroz (RHC) serão apresentados nesta seção.

5.1.1 Teor de Sílica

Durante os testes iniciais com as *coin cells*, observou-se que o comportamento de infiltração de enxofre, bem como o desempenho eletroquímico das matrizes de carbono do tipo CMK-3, variava significativamente entre diferentes lotes. Para compreender a causa dessas diferenças, investigou-se primeiramente o teor de sílica residual em cada uma das sínteses realizadas. A análise da Figura 5.1a mostra as variações significativas no teor de sílica em diferentes abordagens de lavagem final no processo de síntese do CMK-3, especificamente com o número de lavagens com NaOH e etanol, bem como com a introdução de lavagens intermediárias com água.

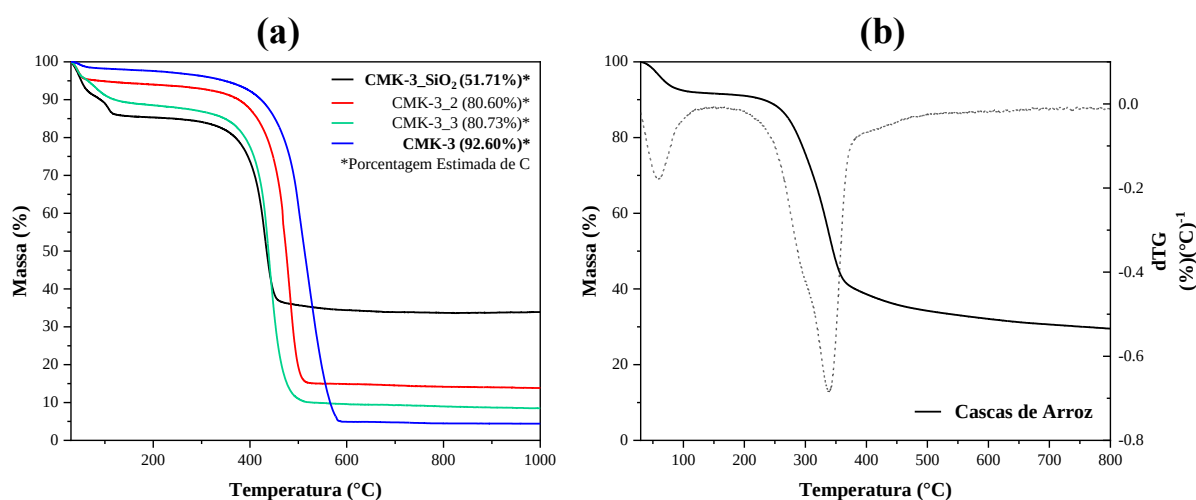


FIGURA 5.1 – Análises termogravimétricas para a avaliação de teor de sílica nas matrizes carbonáceas de (a) CMK-3 em diferentes procedimentos de lavagem em atmosfera N₂/O₂ e (b) cascas de arroz em atmosfera de N₂ (Do autor).

A amostra inicial de CMK-3, submetida à duas lavagens com NaOH e três lavagens com etanol sem enxágues intermediários com água, apresentou alto teor de sílica, resultando em um teor de carbono calculado de 51,71%. Essa porcentagem de carbono foi determinada subtraindo-se a porcentagem de massa observada a 150 °C da porcentagem final estabilizada, baseando-se em que as perdas de massa até 150 °C são predominantemente devidas à água. Posteriormente, melhorias no protocolo de lavagem foram avaliadas sistematicamente. Primeiramente, com relação ao aumento das lavagens com etanol: ao ampliar o número de lavagens com etanol de três para cinco, a segunda amostra atingiu um teor de carbono significativamente maior, de 80,60% (CMK-3_2). Em seguida, foi adicionada uma terceira lavagem com NaOH: mantendo as cinco lavagens com etanol e adicionando uma terceira lavagem com NaOH, o teor de carbono melhorou marginalmente para 80,73% (CMK-3_3). Depois, foram introduzidas lavagens intermediárias com água, resultando em uma melhoria notável. Garantir a neutralidade do meio após as lavagens com etanol (verificada como próxima ao pH 7 utilizando tiras de teste de pH) foi essencial. Esse protocolo otimizado resultou em um teor de carbono superior de 92,60%.

Esses resultados ressaltam a influência crítica do protocolo de lavagem na remoção de sílica e na pureza do carbono obtido. Enquanto materiais com teor de carbono acima de aproximadamente 80% exibiram comportamentos semelhantes, a amostra com maior teor de sílica demonstrou características de infiltração de enxofre e desempenho eletroquímico consideravelmente diferentes, que serão discutidas em detalhes posteriormente. Com base nessas observações, para prosseguir com os estudos de otimização da temperatura de infiltração de enxofre nas matrizes, foram definidos dois tipos de carbono. O primeiro, nomeado **CMK-3_SiO₂**, foi baseado no protocolo de lavagem inicial, apresentando um teor de aproximadamente 52% de carbono. O segundo, nomeado apenas **CMK-3**, é o CMK-3 puro, ou seja, com uma porcentagem aproximada de 92% de carbono, resultante do protocolo de lavagem otimizado. A síntese foi repetida diversas vezes, indicando que o CMK-3 puro mantinha uma porcentagem de sílica residual em torno de 10%. Os resultados das TGAs que levaram a essas porcentagens foram realizadas em atmosfera oxidativa para garantir a combustão completa do carbono, restando apenas a sílica, e estão apresentados na Figura 5.1a. O percentual de carbono foi novamente determinado subtraindo-se a porcentagem de massa observada a 150 °C da porcentagem final estabilizada.

A presença elevada de sílica nas amostras influencia diretamente as propriedades físicas e eletroquímicas dos materiais carbonáceos produzidos. Entretanto, muitas vezes o carbono é reportado após lavagem como sendo puro (sem sílica). Esta análise da Figura 5.1a elucida que, embora as lavagens com HF sejam eficazes na remoção da matriz de sílica com menos repetições (GIERSZAL et al., 2005), um procedimento inclusive amplamente realizado nas amostras antes de análises de Microscopia de Transmissão (JUN et al., 2000), ele é substancialmente diferente quando feito com NaOH. Nestes casos, o processo de lavagem deve ser otimizado e observado com cuidado, uma vez que altas

proporções de sílica podem ainda ficar nas matrizes. Portanto, reportar o protocolo de otimização de lavagem é fundamental para quantificar corretamente o teor de sílica residual na matriz carbonácea.

Nesse sentido, também é importante conhecer a porcentagem média de sílica nas matrizes carbonáceas provenientes de biomassa, neste caso de cascas de arroz (RHC), de forma a compreender melhor os comportamentos de infiltração de enxofre e adsorção de polissulfetos. Sendo assim, para avaliar a porcentagem de sílica e outros componentes nas amostras de carbono provenientes das cascas de arroz, foi realizada uma análise TGA das cascas de arroz após moagem de alta energia. Esse resultado é apresentado na Figura 5.1b. Observam-se dois eventos distintos na dTG. O primeiro evento (até 150 °C) foi associado à perda de água na amostra, correspondendo a 8,37% da perda de massa. O segundo evento (250 a 500 °C) foi associado à decomposição de componentes orgânicos, principalmente celulose, hemicelulose e lignina (ABADI et al., 2015; WANG et al., 2011b), totalizando 57,39% da massa. O restante, correspondente a 34,24%, está relacionado à presença de sílica na amostra (ABADI et al., 2015). Dessa forma, confirma-se que a casca de arroz utilizada nesta tese apresenta altos teores de sílica em sua composição, em concordância com a faixa de 20 a 40% de componentes inorgânicos na casca de arroz, em que cerca de 87 a 97% é sílica amorfa, conforme reportado na literatura, de acordo com diferentes climas e localidades (ABADI et al., 2015; FERNANDES et al., 2017; SHEN et al., 2014; UMEDA et al., 2007; WANG et al., 2011b; ZHANG et al., 2010b). Essa constatação é significativa, pois evidencia a natureza da composição do carbono final obtido após tratamento térmico a 1000 °C. De fato, quando há eliminação completa da matriz orgânica, o teor de sílica é alto, ultrapassando 90%, inclusive por esse motivo a cinza da casca de arroz é usada para extração de sílica em ambientes de queima propícios (FERNANDES et al., 2017; WANG et al., 2011b).

Em carbonização da casca de arroz a 1000 °C em meio inerte, relata-se que a porcentagem de sílica no produto final é de 54%, e de carbono é de 40,46% (MARKOVSKA e LYUBCHEV, 2007). De fato, de acordo com a análise elementar CHNS para a amostra RHC tratada a 1000 °C, conforme a metodologia descrita na seção 4.2.1, a porcentagem de carbono foi de 49,79%, 1,12% de HNS, sendo a estimativa de outros inorgânicos de 49,09%, associados à sílica amorfa. Sendo assim, a porcentagem de sílica nas amostras de RHC é de cerca de 49%.

Resumidamente, fica constatada, então, uma porcentagem de sílica amorfa residual de aproximadamente 50%, 50% e 10% para as amostras de RHC, CMK-3_SiO₂ e CMK-3, respectivamente. De forma a se obter maiores informações acerca das matrizes utilizadas neste trabalho, foram feitas diversas outras caracterizações dos materiais, que serão discutidas a seguir.

5.1.2 Confirmação de Estrutura Mesoporosa Ordenada

Para confirmar a obtenção de uma estrutura mesoporosa ordenada nos materiais SBA-15 e CMK-3, foram realizados ensaios de LA-XRD. Essa técnica é fundamental na caracterização de materiais mesoporosos, pois permite avaliar a estrutura porosa e a ordenação espacial na nanoescala. Nos difratogramas de baixo ângulo de raios-X dos materiais SBA-15 e CMK-3, os picos de baixo ângulo associados aos planos cristalográficos (*hkl*) representam a organização estrutural dos poros. Todos eles são característicos da estrutura hexagonal bidimensional com simetria *p6mm*, indicando a existência de uma estrutura hexagonal ordenada de poros cilíndricos, em conformidade com a literatura (GIERSZAL et al., 2005; JUN et al., 2000; ZHAO et al., 1998). As análises foram conduzidas para constatar a presença de uma estrutura ordenada e mesoporosa sem a necessidade direta de análises de microscopia de transmissão, e os dados obtidos são apresentados na Figura 5.2.

Para determinar sistematicamente os ângulos correspondentes ao pico (100) e calcular a distância entre mesoporos adjacentes (correspondente à $d_{(100)}$), foi realizada a subtração da linha de base utilizando o modelo *b-spline* com segundas derivadas, também apresentado na Figura 5.2. O ajuste para o valor de 2θ usado no cálculo da distância (100) foi feito por meio de uma gaussiana. O pico (100) está relacionado à distância entre os centros dos poros, ou seja, à distância periódica entre centros de poros adjacentes, enquanto os picos (110) e (200) confirmam a simetria e o ordenamento da rede hexagonal. Para o CMK-3, os picos de difração de baixo ângulo também poder estar presentes para os planos (100), (110) e (200), indicando que a estrutura replicada manteve a organização mesoporosa do molde original. No entanto, os picos do CMK-3 tendem a ser menos intensos e ligeiramente deslocados, devido à diferença na densidade das paredes de carbono em relação à sílica e ao processo de remoção da sílica.

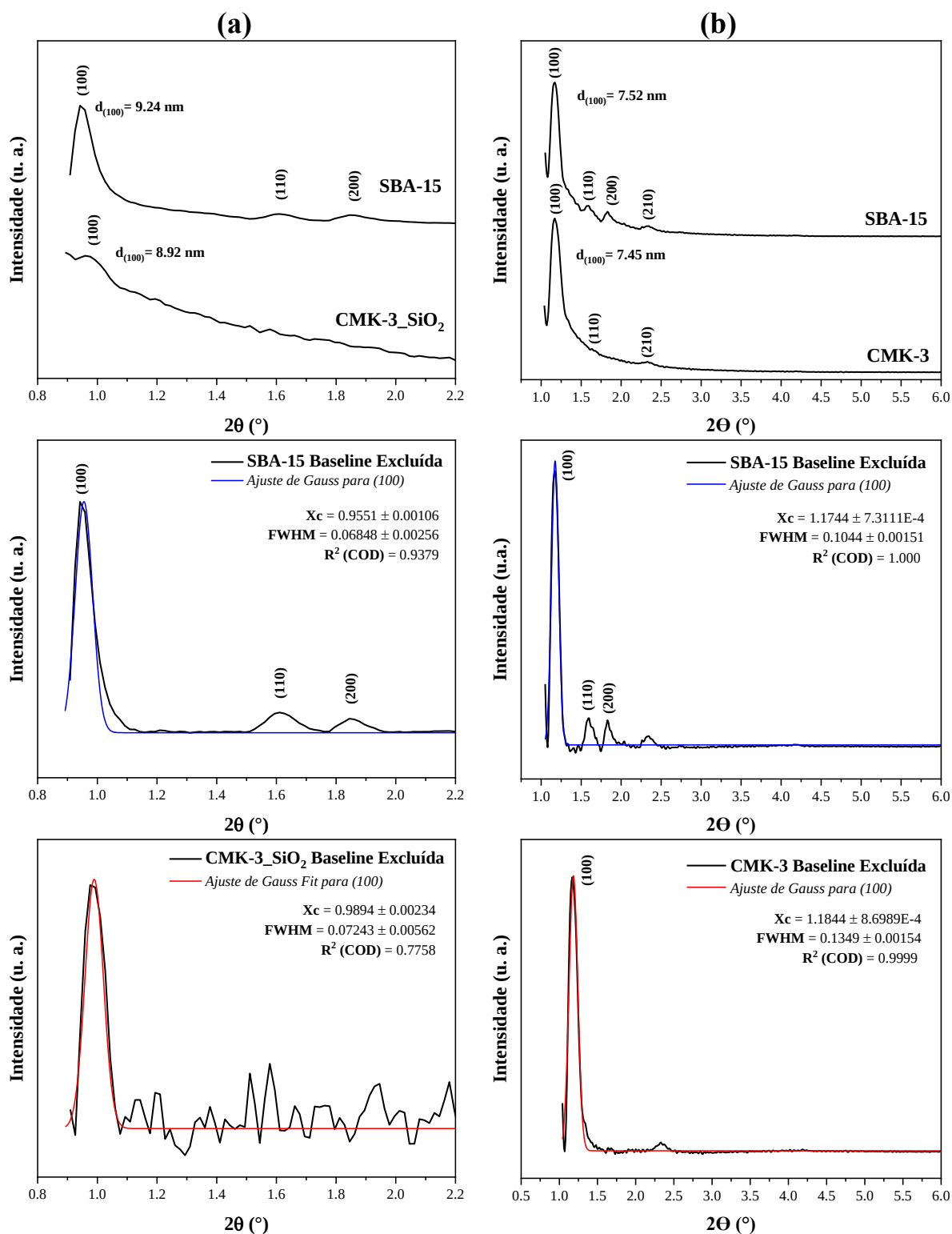


FIGURA 5.2 – Confirmação da estrutura mesoporosa dos materiais através dos perfis de LA-XRD dos materiais SBA-15 e CMK-3, com os gráficos de correção da linha de base para ambas as análises: (a) síntese do CMK-3_SiO₂ (alto teor de sílica) e (b) síntese do CMK-3 puro (baixo teor de sílica) (Do autor).

Os materiais mesoporosos SBA-15 e CMK-3 apresentam distâncias entre poros que variam de acordo com as condições de síntese e características do material. O SBA-15 possui uma estrutura de sílica com poros cilíndricos organizados em uma rede hexagonal, com distância de parâmetro (hkl) no baixo

ângulo para o pico (100) normalmente entre 8 e 12 nm. O CMK-3 é uma réplica carbônica do SBA-15, obtida por infiltração de carbono na matriz de sílica e subsequente remoção da sílica, apresentando um parâmetro de rede ligeiramente menor, entre 6 e 10 nm. Isso se deve ao preenchimento dos espaços entre os poros pelo carbono e à remoção da sílica, resultando em poros de menor diâmetro em comparação com o SBA-15, pois as paredes de carbono ocupam parte do volume original dos poros de sílica (HE et al., 2017; JUÁREZ et al., 2015; JUN et al., 2000; ROGGENBUCK et al., 2006).

Na análise realizada, para o SBA-15 e o CMK-3_SiO₂ (amostra com alto teor de sílica), os valores calculados para as distâncias (100) foram de 9,24 nm e 8,92 nm, respectivamente. Já para o SBA-15 e o CMK-3 com baixo teor de sílica, os valores obtidos foram de 7,52 nm e 7,45 nm, respectivamente. Essa consistência reforça a relação de réplica entre as estruturas do SBA-15 e do CMK-3, confirmando a manutenção da organização mesoporosa após a síntese, para ambos os casos.

Observou-se que, para a amostra CMK-3_SiO₂, os picos característicos não são tão distintos, possivelmente devido às limitações do equipamento e à presença residual de sílica, uma vez que essa mistura de componentes de diferentes distâncias pode afetar a clareza dos picos. Mesmo após a subtração da linha de base, os ajustes não apresentaram excelente definição para o CMK-3_SiO₂. Por outro lado, o CMK-3 puro exibiu um difratograma em baixos ângulos mais coerente e pronunciado, com picos definidos, especialmente o pico (100), conforme ilustrado na Figura 5.2b.

Vale ressaltar que variações no controle de temperatura foram observadas durante a síntese. Foram utilizados diferentes fornos para a obtenção destes lotes em particular de sílica, sendo que o último possuía um melhor controle de temperatura, o que pode ter contribuído para pequenas diferenças estruturais entre os lotes de SBA-15. Essas diferenças resultaram em variações nas distâncias entre os poros das amostras de SBA-15, mesmo mantendo todos os outros parâmetros constantes. Além disso, o difratômetro utilizado para as análises de DRX do CMK-3_SiO₂ e do CMK-3 foi distinto, sendo que o primeiro (CMK-3_SiO₂) apresentou menores distinções de picos entre as mesmas amostras (entre os dois lotes de sílica mesoporosa, embora ambas apresentem picos característicos bem definidos). Apesar dessas variações pontuais, as áreas superficiais específicas do SBA-15 foram extremamente semelhantes em todas as sínteses, indicando que as diferenças estruturais não afetaram significativamente a área de superfície. Isso reforça a ideia de que a síntese do CMK-3 a partir do SBA-15 foi bem-sucedida em ambos os casos, e que a remoção eficaz da sílica é crucial para a obtenção de uma estrutura mesoporosa mais ordenada e bem definida.

Em resumo, a análise por LA-XRD confirma que a síntese do CMK-3 a partir do SBA-15 foi bem-sucedida, mantendo a estrutura mesoporosa hexagonal ordenada. O CMK-3 puro apresentou picos de difração mais definidos e intensos, indicando uma melhor qualidade estrutural em comparação com o

CMK-3_SiO₂. A presença de sílica residual no CMK-3_SiO₂ afetou a definição dos picos, evidenciando a importância da remoção eficiente da sílica para a obtenção de materiais carbônicos de maior qualidade estrutural. As distâncias (100) calculadas corroboram a manutenção da organização estrutural esperada para esses materiais, alinhando-se com valores reportados na literatura científica, assim como os picos encontrados para as amostras (HE et al., 2017; JUÁREZ et al., 2015; JUN et al., 2000; ROGGENBUCK et al., 2006).

5.1.3 Caracterização Estrutural: Amostras Carbonáceas e C-WAXS

Na análise convencional de XRD de matrizes carbonáceas amorfas, tipicamente observam-se dois halos distintos que indicam a presença de domínios grafiticos parcialmente ordenados dentro de uma matriz amorfa. O primeiro halo, aparecendo próximo a 20-25° em 2θ corresponde ao plano (002) e está ligado ao empilhamento desordenado de camadas de grafite, servindo como indicador da estrutura tridimensional do grafite. O segundo halo, localizado em torno de 40-45° em 2θ é associado ao plano bidimensional (10) (notação simplificada) e indica uma configuração planar das camadas de grafeno, sinalizando a presença de estruturas grafiticas bidimensionais. A notação simplificada (10) está descrita na metodologia.

Para o SBA-15, o difratograma exibe um halo difuso associado ao plano (002). Esse halo é característico da sílica amorfa, indicando a ausência de uma estrutura cristalina ordenada. Embora o SBA-15 possua uma estrutura hexagonal de poros organizada, sua matriz é amplamente amorfa. Vale notar que há uma coincidência no halo da sílica e do grafeno em torno de $2\theta \approx 26^\circ$, o que torna difícil determinar se esse halo é predominantemente devido ao grafeno ou à presença de sílica, como é o caso do CMK-3_SiO₂. Na verdade, há uma sobreposição da colaboração de ambos uma vez que são do mesmo plano. Essa característica pode ser observada na Figura 5.3a, que apresenta os padrões de difração das duas amostras, CMK-3_SiO₂ e SBA-15.

Adicionalmente, um ajuste mais abrangente desses halos (correlacionados ao grafite em matrizes carbonáceas amorfas) pode revelar parâmetros adicionais de interesse, incluindo influências nas formas e características dos halos impulsionadas por fatores como interações intracamada e intercamada, porosidade, presença de carbono amorfo e espalhamento incoerente. Para facilitar esse exame aprofundado, utilizou-se a ferramenta C-WAXS (discutida em maiores detalhes na seção 4.6.1.1). Essa ferramenta considera esses vários fatores, facilitando a construção de uma curva experimental que incorpora o impacto cumulativo dessas contribuições, com base em equações estabelecidas na literatura (BALE e SCHMIDT, 1984; CRAIEVICH e DE DUJOVNY, 1973; FABER et al., 2014b; RULAND, 1964, 1967, 1971; RULAND e SMARSLY, 2002). Essa abordagem abrangente melhora significativamente a compreensão das complexidades estruturais dos materiais à base de carbono,

proporcionando um exame aprofundado de sua composição e da dinâmica de sua estrutura.

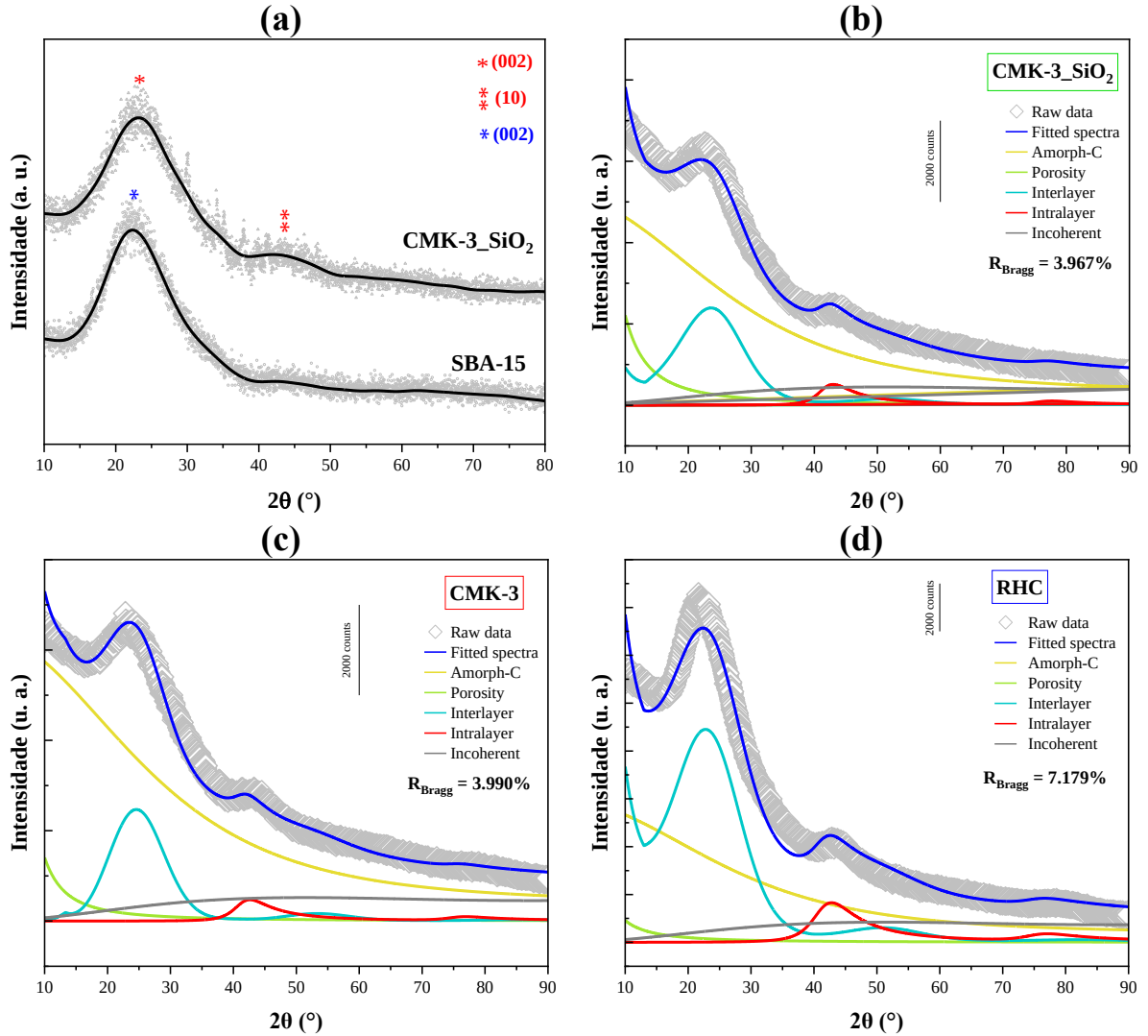


FIGURA 5.3 – Difratoograma das amostras de (a) CMK-3_SiO₂ e SBA-15, e gráficos de ajuste usando a ferramenta C-WAXS (Excel/Macro) para as amostras (b) CMK-3_SiO₂, (c) CMK-3 e (d) RHC (Do autor).

Os resultados do ajuste C-WAXS para as amostras CMK-3_SiO₂, CMK-3 e RHC são apresentados nas Figuras 5.3b, 5.3c e 5.3d, respectivamente. O resumo dos dados obtidos pelo ajuste também é apresentado na Tabela 5.1. Conforme detalhado na seção 4.6.1.1, entende-se L_a como a extensão dos planos de grafeno, a_3 como a distância entre as camadas de grafeno empilhadas, L_c como a altura do empilhamento de grafeno, l_{c-c} como a distância de ligação C-C e C_n como a fração molar de carbono amorfo.

TABELA 5.1 – Resumo dos dados de ajuste de XRD obtidos pelo C-WAXS (Do autor).

DADOS CALCULADOS	ID DA AMOSTRA		
	CMK-3_SiO ₂	CMK-3	RHC
<i>Ajuste C-WAXS (Excel/Macro)</i>			
L_a (Å)	$9,99 \pm 4,63$	$9,58 \pm 4,44$	$7,85 \pm 3,64$
$d_{(002)} = a_3$ (Å)	$3,36 \pm 0,05$	$3,32 \pm 0,03$	$3,41 \pm 0,04$
l_{c-c} (Å)	$1,45 \pm 0,08$	$1,46 \pm 0,07$	$1,46 \pm 0,14$
L_c (Å)	$6,98 \pm 2,47$	$8,05 \pm 2,23$	$6,90 \pm 2,18$
C_n	$0,719 \pm 0,039$	$0,772 \pm 0,038$	$0,442 \pm 0,042$

A Tabela 5.1 demonstra que, embora as distâncias de ligação carbono-carbono l_{c-c} e o espaçamento entre camadas de grafeno ao longo da direção (001) a_3 tenham permanecido comparáveis, ambas as amostras de CMK-3 apresentaram um maior valor de extensão dos planos de grafeno L_a . Isso é esperado, uma vez que o CMK-3 é mais propenso a conter regiões gráficas ou domínios ordenados que se assemelham ao grafeno devido ao seu método de síntese. O CMK-3 é produzido utilizando moldes mesoporosos de sílica, que fornecem uma estrutura mais organizada, facilitando a formação de domínios gráficos locais. Em contrapartida, o RHC, derivado da casca de arroz, possui uma estrutura mais desordenada e heterogênea, com menos condições para formar essas regiões ordenadas, resultando em menor quantidade de grafeno comparativamente. Isso também explica por que o valor de L_c (altura do empilhamento das camadas de grafeno) foi o maior para a amostra de CMK-3, dentre todas, uma vez que é a mais ordenada e homogênea entre elas. Tais resultados estão condizentes com o procedimento de síntese e as características do material produzido, sugerindo um arranjo gráfico mais desenvolvido em CMK-3, seguido por CMK-3_SiO₂ e, por último, RHC.

Vale ressaltar que, pelos resultados, a presença de sílica (CMK-3_SiO₂) parece favorecer a extensão dos domínios gráficos, mas não o empilhamento de grafeno nas amostras de carbono mesoporoso. Os valores de L_c para a amostra de CMK-3 puro foram consideravelmente maiores. Isso pode estar relacionado ao fato de que, quando a sílica não é removida completamente, ela atua como uma espécie de espaçador, mantendo as camadas de carbono separadas e evitando o empilhamento rígido das folhas gráficas. Dessa forma, mesmo que a síntese seja a mesma, a sílica residual impede que as camadas de carbono se empilhem da maneira típica do grafite. Isso resulta em uma estrutura com maior extensão lateral dos domínios gráficos, mas sem formar pilhas significativas, ou seja, há menos empilhamento de camadas. Por outro lado, quando a sílica é removida, o carbono é liberado desse confinamento e, sem o espaçamento fornecido pela sílica residual, as folhas de carbono têm maior liberdade para se empilhar. Isso favorece a formação de estruturas tridimensionais mais próximas ao grafite, aumentando o empilhamento de grafeno. Portanto, a maior extensão de domínios gráficos e a menor quantidade de empilhamento observadas no CMK-

3_SiO₂ podem ser atribuídas ao efeito da sílica como espaçador físico, que promove a formação de camadas gráficas extensas, mas evita que elas se empilhem rigidamente.

Por fim, é importante destacar que os valores obtidos para a porcentagem de carbono amorfo, a partir da modelagem, não são considerados neste caso, porque as porosidades dos materiais envolvidos são muito diferentes entre si, sendo os sinais de porosidade e carbono amorfo na análise C-WAXS somativos. Se a análise da porosidade está sendo feita em conjunto com a do carbono amorfo, pode ocorrer um viés em que o aumento da área de superfície e da complexidade dos poros seja interpretado como uma característica de desordem estrutural. Observa-se que o material de maior área de superfície (CMK-3, cuja área de superfície será discutida posteriormente) foi o que apresentou maior C_n . O CMK-3, mesmo contendo mais estruturas gráficas comparativamente, pode ter uma distribuição de poros que contribui para uma leitura que resulta em um sinal maior de amorfismo. Portanto, a correlação entre a porosidade e o carbono amorfo nas análises pode influenciar os resultados, fazendo com que o CMK-3 pareça ter uma maior quantidade de carbono amorfo do que se poderia esperar, dado seu caráter menos amorfo em comparação ao RHC (comprovado inclusive pelos valores de empilhamento de grafeno). Nesse sentido, as outras caracterizações fornecerão mais informações relevantes relativas às amostras de forma a complementar e melhor entender todos os resultados em conjunto.

5.1.4 Caracterização Estrutural: Amostras Carbonáceas e C-Raman

Na espectroscopia Raman de matrizes carbonáceas, as bandas D e G são essenciais para compreender a estrutura do material. A banda G, próxima de 1580 cm⁻¹, está associada às vibrações de átomos de carbono sp², enquanto a banda D, em torno de 1350 cm⁻¹, surge dos modos de respiração de átomos sp² em anéis e é mais intensa na presença de defeitos na rede, como deslocamentos ou heteroátomos. A razão entre as intensidades I_D/I_G e entre as áreas A_D/A_G dessas bandas permite avaliar o grau de desordem ou a densidade de defeitos, oferecendo uma visão detalhada sobre as imperfeições estruturais. Além disso, variações no espectro, ajustadas matematicamente, podem revelar alterações nos tamanhos e na característica dos anéis de carbono, proporcionando uma compreensão mais profunda das propriedades do material, conforme detalhado na metodologia.

Para avaliar os parâmetros críticos relacionados aos espectros Raman, dois procedimentos de ajuste distintos foram aplicados aos dados obtidos das amostras CMK-3_SiO₂, CMK-3 e RHC. O primeiro ajuste foi conduzido utilizando o C-Raman (Macro/Excel), conforme descrito na metodologia na seção 4.6.2.1. O segundo empregou uma abordagem de ajuste conjunto Gaussiano-Lorentziano, precedida por correção de linha de base, para realizar a deconvolução das bandas D e G. Este procedimento visa oferecer informações

visuais e quantitativas sobre o grau de desordem das amostras por meio do cálculo de I_D/I_G (razões de intensidade) e A_D/A_G (razões de área), especialmente considerando que os padrões Raman são similares entre si. Os resultados desses ajustes para as amostras estão ilustrados nas Figuras 5.4a, 5.4b, e 5.4c, respectivamente, para as amostras CMK-3_SiO₂, CMK-3 e RHC, onde o ajuste C-Raman é mostrado à esquerda e o Gaussiano-Lorentziano à direita.

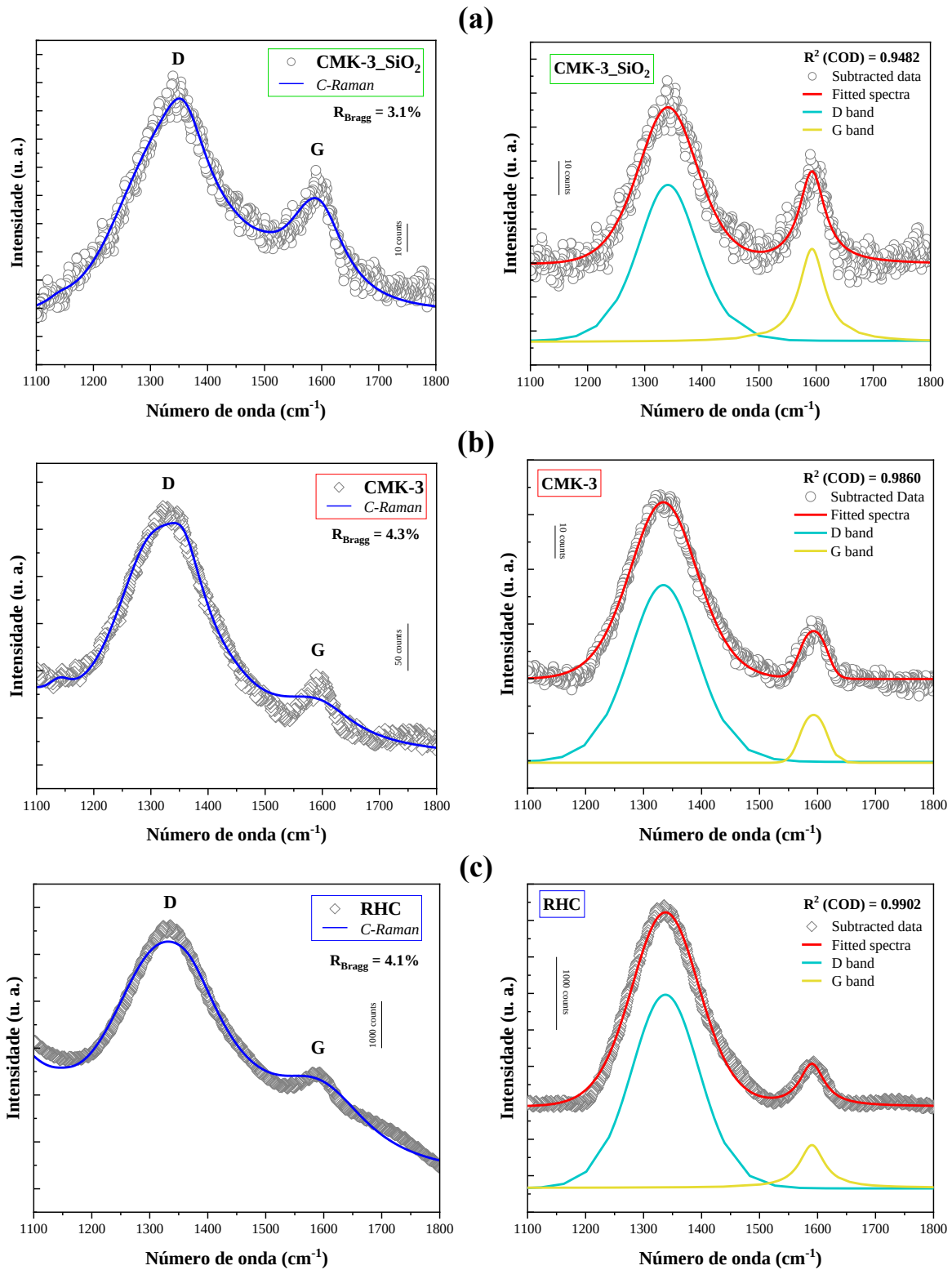


FIGURA 5.4 – Análise do espectro Raman das amostras (a) CMK-3_SiO₂, (b) CMK-3 e (c) RHC, com os ajustes C-Raman (esquerda) e Gaussiano-Laurentziano com devolução de bandas (direita) (Do autor).

Os dados obtidos através de ambos os ajustes são apresentados na Tabela 5.2.

TABELA 5.2 – Resumo dos dados de espectroscopia Raman para amostras de CMK-3_SiO₂, CMK-3 e RHC, incluindo métricas de desordem e estatística de anéis (Do autor).

DADOS CALCULADOS		ID DA AMOSTRA		
<i>Ajuste C-Raman</i>		CMK-3_SiO ₂	CMK-3	RHC
Estatísticas do anel (%)	4	4,50	5,40	4,70
	5	8,60	5,40	4,60
	6	55,10	41,2	41,5
	7	20,7	38,1	37,0
	8	11,1	9,90	12,2
<i>Ajuste Gaussiano-Lorentziano</i>		CMK-3_SiO ₂	CMK-3	RHC
Área de Integração	Banda D	6307	24574	400217
	Banda G	2244	2369	45482
FWHM	Banda D	123,6	138,6	138,3
	Banda G	54,51	52,57	51,88
Altura (Intensidade)	Banda D	45,85	161,6	2656
	Banda G	27,36	43,70	585,4
A_D/A_G		2,81	10,4	8,80
I_D/I_G		1,68	3,70	4,54

A análise dos dados da Figura 5.4 e da Tabela 5.2 permite inferir várias observações importantes acerca das amostras. A amostra RHC exibe uma intensidade diminuída da banda G e uma intensidade aumentada da banda D, alinhando-se com as expectativas devido ao nível mais alto de desordem previsto no material derivado da pirólise da casca de arroz. Isso é evidenciado pela maior razão I_D/I_G (4,54), indicando uma alta densidade de defeitos e desordem estrutural.

Esperava-se que a amostra CMK-3 pura apresentasse uma banda G mais intensa do que a amostra CMK-3_SiO₂. No entanto, o tratamento com NaOH e as lavagens repetidas na amostra CMK-3 introduziram uma quantidade significativa de defeitos locais, refletidos no aumento da intensidade da banda D. A razão I_D/I_G para o CMK-3 aumentou para 3,70, comparada a 1,68 no CMK-3_SiO₂. Isso indica que, embora o empilhamento de grafeno tenha aumentado (conforme visto no XRD), a introdução de defeitos locais superou esse efeito no espectro Raman. As lavagens com NaOH não apenas removeram a sílica residual, mas também aumentaram substancialmente a porosidade do material, como será discutido na seção de BET (próxima seção), onde a área de superfície praticamente dobrou. Esse aumento na porosidade está associado a um maior número de defeitos e irregularidades na estrutura, contribuindo para a maior intensidade da banda D no Raman. O uso de NaOH e lavagens repetidas pode ter introduzido defeitos químicos e estruturais no carbono, como ligações quebradas e vacâncias, especialmente nas bordas das camadas de grafeno. Esses defeitos são um fator importante para o aumento da intensidade da banda D no espectro Raman. Isso pode ser visto também na estatística de anéis das duas amostras de CMK-3.

A diferença entre os resultados de XRD e Raman reflete a sensibilidade dessas técnicas a diferentes aspectos da estrutura do carbono. O

XRD detecta o empilhamento e a extensão de domínios cristalinos (ordem de longo alcance), enquanto o Raman é sensível a defeitos locais e bordas (ordem de curto alcance). Portanto, mesmo com um empilhamento maior de grafeno no CMK-3, os defeitos introduzidos pelo tratamento químico são mais pronunciados no espectro Raman.

Em suma, algumas observações podem ser feitas. Todas as amostras apresentaram a banda G, indicando a presença de domínios grafiticos em todos os materiais estudados. A menor desordem do carbono mesoporoso, quando comparado ao RHC, demonstra como o método de síntese influencia diretamente a estrutura final do material de carbono. Tratamentos agressivos, como lavagens repetidas com NaOH, também podem introduzir defeitos adicionais, afetando as propriedades do material. O aumento da porosidade por tratamentos ácidos ou básicos, embora benéfico para aplicações que requerem alta área de superfície, como ocorre nas LSBs, pode estar associado a um aumento na desordem estrutural.

5.1.5 Área de Superfície

As primeiras avaliações das áreas superficiais neste trabalho foram realizadas por meio de análises BET de ponto único (*single-point* BET). É importante destacar que os resultados dessas análises são altamente coerentes, embora subestimem a área real. A proporção entre a área medida por *single-point* e a medida por *multiple-point* foi de aproximadamente metade, como pode ser observado nas Tabelas 5.3 e 5.4. Isso ocorre porque a área de superfície determinada pelo método *single-point* subestima a área total, já que utiliza uma única medida de adsorção em uma pressão específica. Esse método não consegue captar toda a diversidade de poros presentes em materiais altamente porosos como o CMK-3 e o RHC.

A abordagem *single-point* ignora as variações no comportamento de adsorção em poros de diferentes tamanhos e, especialmente, a contribuição significativa de microporos e mesoporos, que são fundamentais para estimar a área total. Por outro lado, o método *multiple-point* utiliza várias pressões relativas e consegue modelar com maior precisão a contribuição dos diferentes tipos de poros, proporcionando uma estimativa muito mais representativa da área de superfície.

Apesar da subestimação da área, os valores obtidos pelo método *single-point* foram coerentes entre si e devem ser considerados como informações relevantes no contexto do trabalho. Conforme apresentado na Tabela 5.3, a área de superfície da matriz carbonácea mesoporosa CMK-3, sintetizada a partir do SBA-15, é significativamente maior do que a do RHC. Observa-se também que as amostras de SBA-15 precursoras de cada material (apresentadas acima dos materiais correspondentes na Tabela 5.3) exibiram áreas muito similares entre si, evidenciando a homogeneidade do SBA-15 entre diferentes lotes.

No entanto, o CMK-3 mostrou uma alteração significativa na área de superfície após o tratamento. A primeira amostra, CMK-3_SiO₂, que possui alto

teor de sílica residual e foi submetida a menos lavagens com NaOH, apresentou uma área específica muito similar à área do seu molde mesoporoso, o SBA-15. Após o tratamento com NaOH, na amostra CMK-3 com baixo teor de sílica, a área de superfície aumentou consideravelmente, praticamente duplicando. Esse aumento é atribuído à lavagem com base, conhecida por aumentar a porosidade e introduzir defeitos superficiais.

O tratamento com NaOH é relativamente agressivo e pode afetar estruturalmente as partículas, seja na forma de organização dos agregados, como será visto nas análises de SEM, seja em diferenças observadas nos espectros Raman, conforme discutido anteriormente. Fica claro que as lavagens com NaOH alteram, ao menos superficialmente, o material CMK-3. Vale ressaltar, entretanto, que em todas as outras caracterizações, sobretudo XRD de baixo ângulo e XRD convencional, observa-se que o material mantém suas características gráficas e de ordenação mesoporosa.

TABELA 5.3 – Áreas Superficiais para a análise BET *single-point* (Do autor).

SINGLE-POINT BET	
ID DA AMOSTRA	ÁREA DE SUPERFÍCIE (m ² g ⁻¹)
RHC	117 ± 1
SBA-15	318 ± 43
CMK-3 SiO ₂	339 ± 6
SBA-15	349 ± 17
CMK-3	568 ± 1

Análises complementares utilizando o método BET *multiple-point* foram realizadas para as amostras de CMK-3 e RHC. Os dados estão dispostos na Tabela 5.4.

TABELA 5.4 – Áreas superficiais BET, volume e diâmetro de poros BJH para a análise *multiple-point*, juntamente com a massa máxima teórica de enxofre para as amostras (Do autor).

MULTIPLE-POINT BET	ID DA AMOSTRA	
	CMK-3	RHC
Área de Superfície (BET, m ² g ⁻¹)	1242 ± 8,199	238,4 ± 5,795
Diâmetro Médio dos Poros (BJH, Å)	43,51	61,85
Diâmetro Adsorção (BJH, Å)	44,79	81,09
Diâmetro Dessorção (BJH, Å)	42,22	42,60
Volume Médio Total de Poros (17-3000 Å) (BJH, cm ³ g ⁻¹)	1,43	0,0326
Volume Total de Poros Adsorção (17-3000 Å) (BJH, cm ³ g ⁻¹)	1,38	0,0306
Volume Total de Poros Dessorção (17-3000 Å) (BJH, cm ³ g ⁻¹)	1,48	0,0345
Massa Máxima de Enxofre (Densidade do enxofre fundido de 1,82 g cm ⁻³)	2,60 g de S por g de CMK-3 C:S _{max} = 72,2 %	0,05929 g de S por g de RHC C:S _{max} = 5,60 %

Com os dados obtidos através das isotermas de adsorção multiponto, foi possível calcular a quantidade teórica de enxofre que o cada material poroso pode suportar, considerando o volume de poros do material e a densidade do enxofre fundido (1,82 g/cm³). A metodologia de cálculo seguiu os passos que serão apresentados a seguir, segundo descrito na literatura (JI et al., 2009). Primeiro, utilizou-se a metodologia BJH para determinar o volume total de poros das amostras, representando o espaço total disponível para a impregnação de enxofre no material. Em seguida, multiplicou-se o volume de poros do material pela densidade do enxofre para determinar a massa teórica máxima de enxofre que poderia ser incorporada, segundo a Equação 5.1:

$$m_S = V_p \cdot d_S \quad (5.1)$$

em que m_S é a massa de enxofre, dada em gramas de enxofre por grama de material; V_p é o volume total de poros do material, em cm³/g e d_S é a densidade do enxofre fundido, em g/cm³.

Para determinar a fração em peso de enxofre no material final, a massa de enxofre calculada foi dividida pela massa total do composto (massa de enxofre + massa do material), conforme Equação 5.2:

$$S_{m\acute{a}x} (\%) = \left(\frac{m_S}{m_S + m_m} \right) \cdot 100 \quad (5.2)$$

onde $S_{m\acute{a}x}$ é a porcentagem máxima em peso de enxofre; m_s é a massa de enxofre calculada pela Equação 5.1, e m_m é a massa de material, normalmente de 1 g.

Dessa forma, a capacidade teórica máxima de enxofre que o material pode suportar foi determinada para compreender a quantidade que cada material (CMK-3 e RHC) pode acomodar sem problemas de ocupação excessiva dos poros, o que teoricamente garante um desempenho eletroquímico adequado (JI et al., 2009). Esses resultados estão apresentados na Tabela 5.4. Observa-se que, para a amostra de CMK-3, a quantidade teórica de enxofre está dentro do adequado com relação ao que foi adotado experimentalmente. No entanto, para o RHC, a quantidade teórica ultrapassou significativamente o suportado pelos poros do material, indicando sua limitada capacidade de incorporação de enxofre nos poros devido ao menor volume de poros disponíveis (ocupados pela sílica).

Normalmente, realiza-se um tratamento com KOH e/ou HF para ativação e aumento da porosidade em materiais carbonáceos como o RHC (VU et al., 2017; WANG e KASKEL, 2012; YOON et al., 2004). Contudo, como o objetivo deste estudo foi avaliar a infiltração do enxofre na matriz com sílica residual, bem como seu efeito na estabilidade e para fins comparativos, as impregnações foram realizadas além da capacidade máxima teórica para os materiais com sílica (CMK-3_SiO₂ e RHC). Apresentam-se ainda, a seguir, as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (esquerda) para as amostras de CMK-3 e RHC, em conjunto com as linearizações BET de cada amostra (direita), na Figura 5.5.

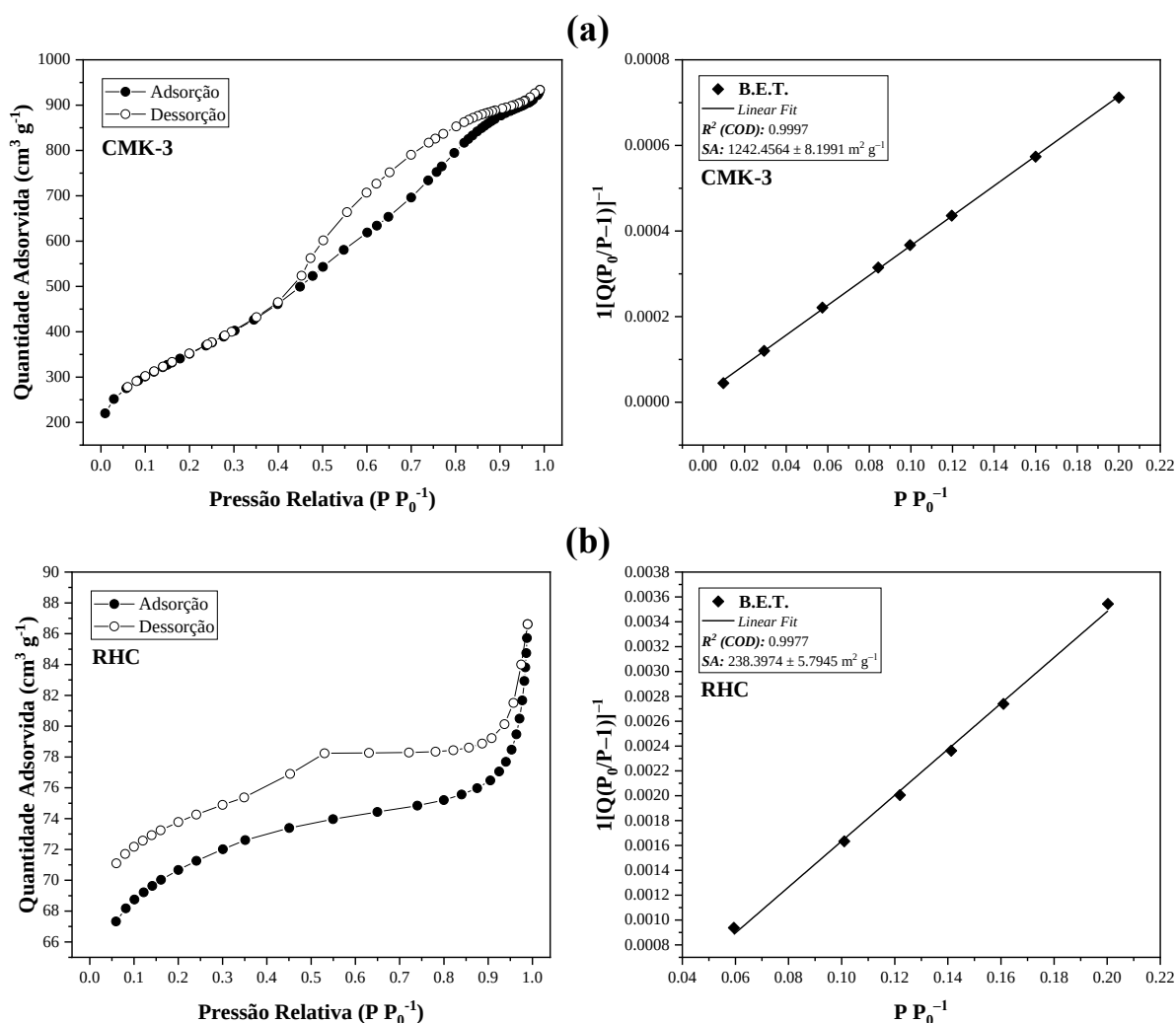


FIGURA 5.5 – Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (esquerda) para as amostras (a) CMK-3 e (b) RHC, com seus respectivos ajustes BET (direita) (Do autor).

A análise das isothermas de adsorção-dessorção e dos dados apresentados na Tabela 5.4 permitem constatar que ambas as amostras exibem isothermas do tipo IV com histerese, características típicas de materiais mesoporosos. As isothermas do tipo IV estão associadas à adsorção em mesoporos, com diâmetros entre 2 e 50 nm, e a presença de histerese indica a capilaridade em poros de tamanho significativo. O formato da curva de histerese fornece informações adicionais sobre a forma e conectividade dos poros. No caso do CMK-3, a histerese é do tipo H1, caracterizada pela forma de laço quase simétrico, que se abre e fecha em uma faixa de pressões relativas elevadas. Esse tipo de histerese é comumente associado a sistemas de poros cilíndricos e homogêneos, que são bem distribuídos e com paredes regulares. A histerese do tipo H1 indica que o CMK-3 possui uma estrutura porosa bem-organizada, com mesoporos uniformes que facilitam tanto o processo de adsorção quanto o de dessorção, proporcionando estabilidade e homogeneidade estrutural.

Já o RHC apresenta uma histerese do tipo H3. A histerese do tipo H3 é caracterizada por um formato que não apresenta fechamento completo do ciclo e indica a presença de poros em forma de fendas, onde não há fechamento

completo dos poros durante o processo de dessorção. Isso é comum em materiais onde os poros não são completamente cilíndricos, mas têm uma estrutura mais heterogênea, como agregados ou aglomerados que não formam poros bem definidos e fechados. Isso indica uma distribuição de poros menos uniforme e possivelmente a presença de macroporos e microporos.

A importância da caracterização das amostras com relação à área de superfície e pela análise detalhada das isotermas de adsorção-dessorção são fundamentais para entender e otimizar o desempenho destes materiais carbonáceos em aplicações eletroquímicas. Em resumo, a caracterização dos materiais estudados evidencia a influência do processo de síntese e dos tratamentos químicos na estrutura porosa dos carbonos. O CMK-3 apresenta propriedades de área de superfície que o tornam adequado para aplicações que exigem alta capacidade de armazenamento e poros com dimensões e distribuições ordenadas, como nas LSBs. Por outro lado, o RHC, sendo um carbono duro derivado da casca de arroz, possui uma estrutura menos ordenada e micro/mesoporosa, o que pode limitar seu desempenho em termos de capacidade específica nas LSBs (mas não necessariamente seu desempenho em termos de estabilidade).

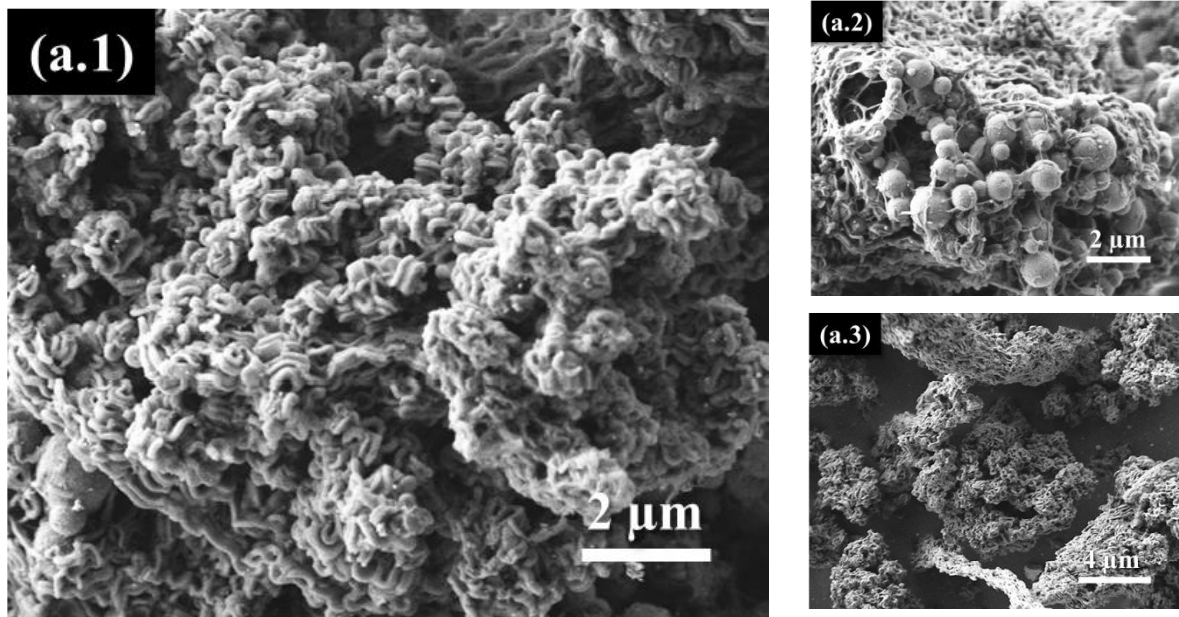
5.1.6 Análise Morfológica e Composicional

As análises de FE-SEM, SEM, histogramas de distribuição de tamanho de partículas e distribuição elementar por SEM/EDS das amostras CMK-3_SiO₂, CMK-3 e RHC estão apresentadas nas Figuras 5.6, 5.7 e 5.8, respectivamente.

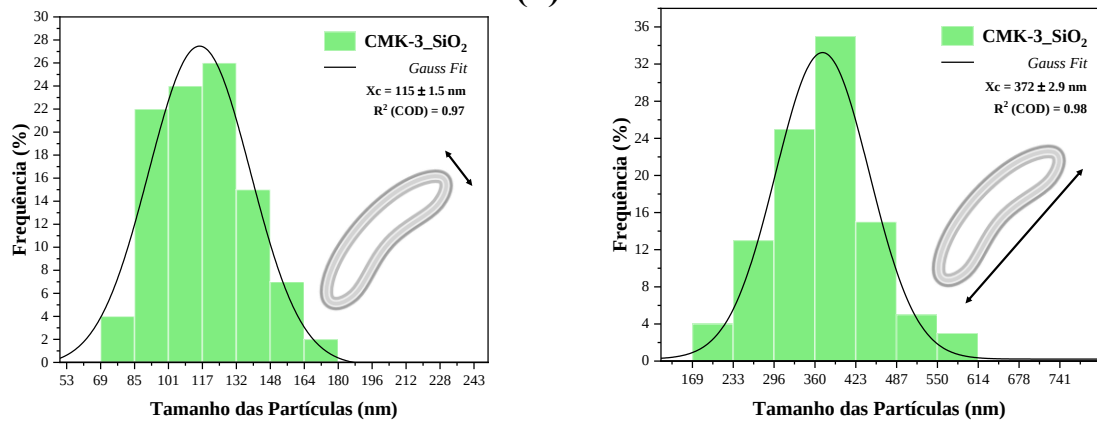
Na Figura 5.6a, observa-se que as partículas de CMK-3_SiO₂ apresentam um formato alongado, semelhante a bastões. Nota-se uma rede tridimensional formada por agregados de partículas de carbono com estrutura enrolada e presença de poros interconectados. É possível identificar agrupamentos de carbono em torno das partículas de sílica, que aparecem como esferas circulares inseridas na rede de carbono. Devido ao formato bem definido dessas partículas, foram elaborados histogramas para os seus diâmetros e comprimentos, apresentados na Figura 5.6b. Os histogramas indicam que os comprimentos das partículas estão na faixa de 300 a 420 nm, enquanto os diâmetros variam de 100 a 130 nm.

A análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), mostrada na Figura 5.6c, revela a presença de sinais de silício e oxigênio, além de pequenas quantidades de sódio, remanescente das lavagens com NaOH. Embora o SEM/EDS seja uma técnica semiquantitativa, o sinal pronunciado de oxigênio sugere uma quantidade considerável de sílica na amostra. Isso foi corroborado pela TGA (Figura 5.1a), que indica que a amostra possui aproximadamente 50% de sílica residual, uma vez que passou por menos etapas de lavagens com NaOH, etanol e água.

(a)



(b)



(c)

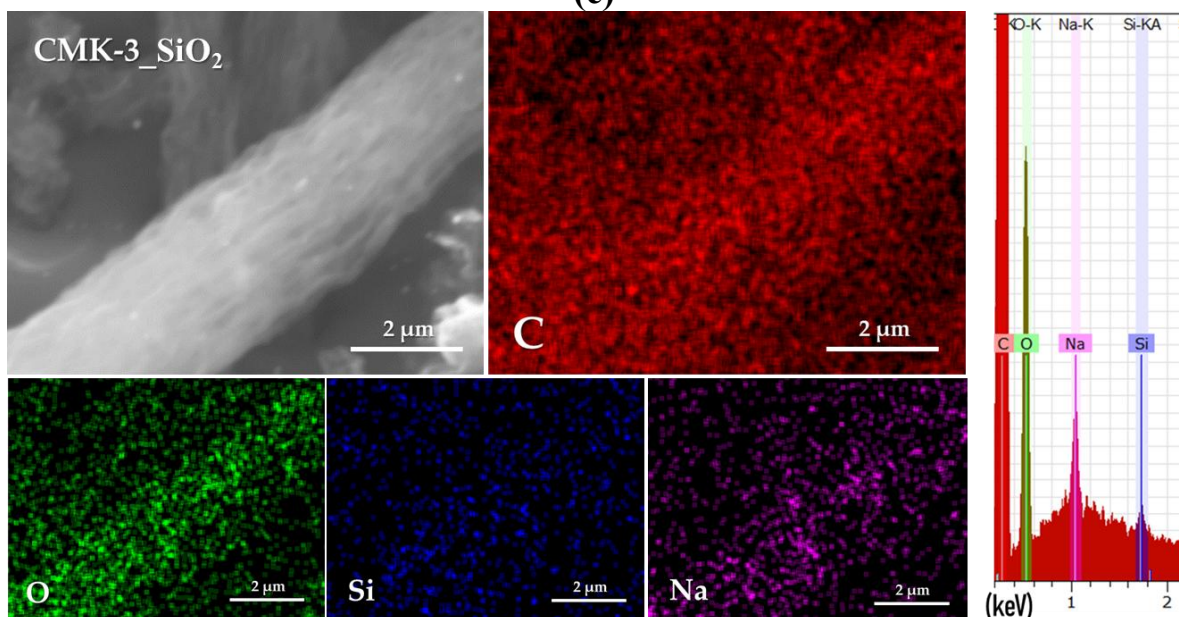


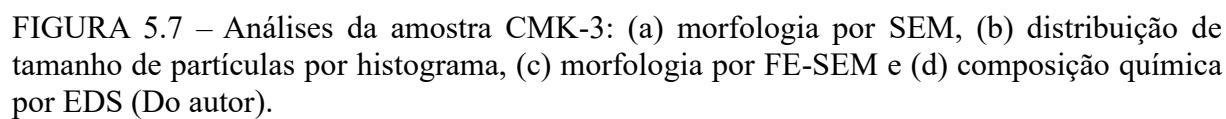
FIGURA 5.6 – Análises da amostra CMK-3_SiO₂: (a) morfologia por FE-SEM, (b) distribuição de tamanho de partículas por histograma e (c) composição química por EDS (Do autor).

A Figura 5.7 apresenta as análises referentes à amostra CMK-3. Na Figura 5.7a, as imagens de SEM mostram que as partículas diferem do seu formato original relevado pela amostra CMK-3_SiO₂ (Figura 5.6), exibindo uma morfologia mais facetada. Nas imagens de FE-SEM (Figura 5.7c), observa-se que as partículas sofreram uma reorganização superficial, formando estruturas mais lamelares. Em maiores ampliações, é possível identificar uma rede interna nos agregados, sugerindo uma organização estrutural na parte de dentro dos grupos de partículas facetados, indicando uma estrutura interna porosa. Parece ter ocorrido uma coesão dos domínios de carbono, resultando em um aumento no tamanho dos agregados de partículas.

Os histogramas de distribuição de tamanho (Figura 5.7b) mostram que o tamanho médio dos agregados está na faixa de 1 a 1,5 µm, indicando um aumento de 3 a 4 vezes em comparação com a amostra CMK-3_SiO₂. As medições foram realizadas considerando o maior comprimento das partículas, devido ao formato irregular apresentado. Embora em escalas maiores haja indicação de organização interna entre as estruturas carbônicas, os agregados deixaram de ser uniformes e aumentaram consideravelmente de tamanho.

Essas observações estão em concordância com os resultados de XRD e espectroscopia Raman, que indicam que a amostra permanece com poros ordenados mesoporosos, como confirmado pelo XRD de baixo ângulo (LA-XRD), e com maior empilhamento de estruturas de grafeno (XRD), mas apresenta um grau maior de porosidade e desordem estrutural, evidenciado por um aumento de defeitos detectado no Raman. Isso também foi corroborado pelas análises de área de superfície, que mostraram diâmetros de poros similares entre si na amostra de CMK-3 (mesoporos homogêneos), e um aumento substancial (quase o dobro) em sua área de superfície quando comparado à amostra CMK-3_SiO₂. As alterações observadas nas morfologias das partículas podem ser atribuídas a dois fatores principais: primeiro, à remoção da sílica central, que antes mantinha a ordenação espacial das redes carbônicas circundantes; segundo, ao tratamento agressivo com NaOH, que promoveu uma reestruturação das redes em lamelas carbônicas coesas e ocasionou um aumento expressivo da porosidade.

A análise EDS (Figura 5.7d) mostra apenas sinais traços ou muito baixos de silício, oxigênio e sódio, o que é consistente com a TGA que indica que a amostra possui aproximadamente 8% de sílica em sua composição. O sinal predominante é o do carbono, confirmando a eficácia do processo de remoção da sílica residual para o CMK-3.

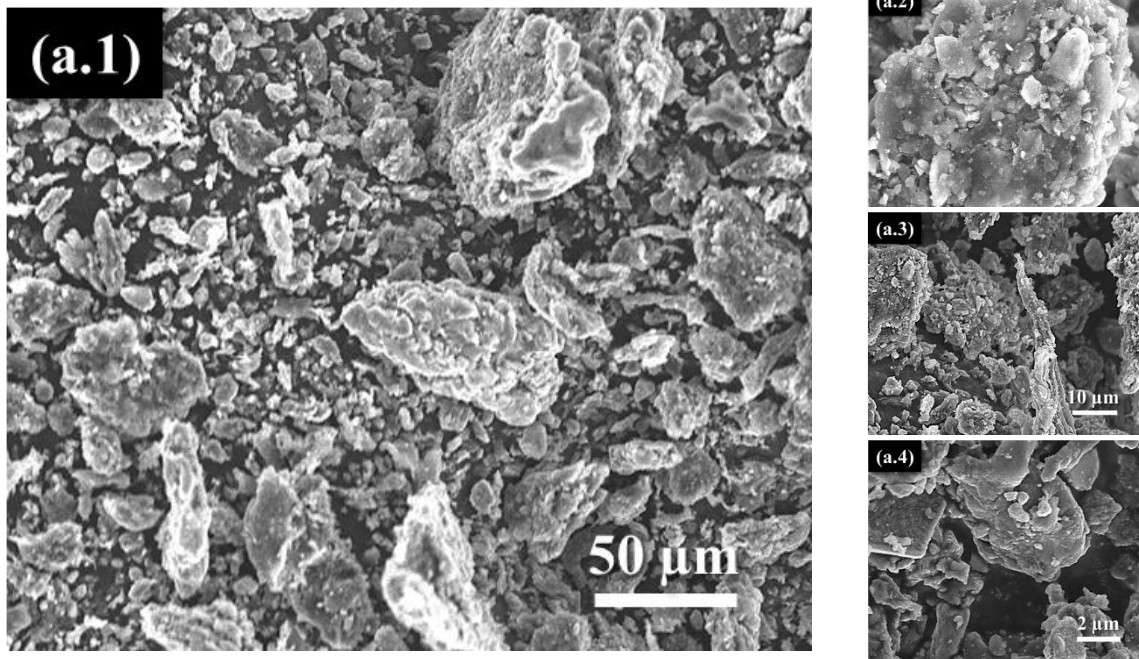


A Figura 5.8 ilustra as análises realizadas na amostra RHC, derivada da pirólise da casca de arroz. Na Figura 5.8a (SEM em menores ampliações), observa-se uma morfologia altamente irregular das partículas, com tamanhos variando desde partículas pequenas até grandes agregados, indicando uma distribuição heterogênea de tamanhos de partículas. Essa distribuição também é evidenciada no histograma apresentado na Figura 5.8b, onde os tamanhos são bem variados, mas concentram-se na faixa central de 2 a 24 μm (partículas maiores).

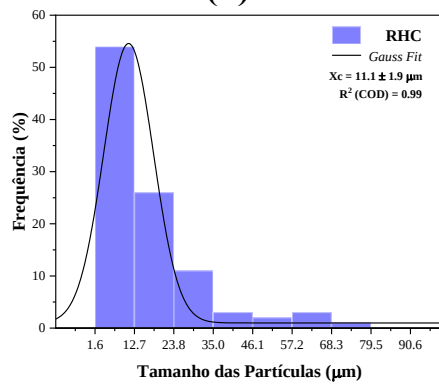
Nas imagens de FE-SEM com maiores ampliações (Figura 5.8c), verifica-se que as partículas apresentam agregados distintos, sem uma ordem bem definida. Os espaçamentos internos são heterogêneos, corroborando as análises BET que indicam poros irregulares do RHC e histerese indicativa de materiais com poros heterogêneos do tipo micro e mesoporosos. Mesmo com o tratamento realizado antes do processo de pirólise, que foi a moagem de alta energia, os agregados de partículas mantêm uma grande diversidade e heterogeneidade, o que é esperado para materiais de origem natural (biomassa).

A análise EDS (Figura 5.8d), realizada em maiores ampliações (barra de escala de 10 μm), revela uma quantidade considerável de sílica na amostra. Além dos sinais esperados de carbono e oxigênio, há um sinal traço de potássio, embora muito pequeno. Os sinais de oxigênio e silício são bastante intensos, com o silício superando o sinal de carbono nessas condições. Análises realizadas em menores ampliações (barra de escala de 250 μm), embora aqui não reportadas para evitar repetições, confirmam a presença de silício e oxigênio em iguais proporções pela análise EDS, alinhando-se com os dados obtidos pela análise elementar CHNS, que indicam uma proporção aproximada de 50% de carbono e sílica na amostra de RHC.

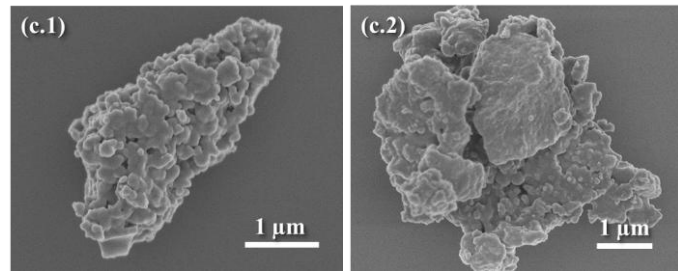
(a)



(b)



(c)



(d)

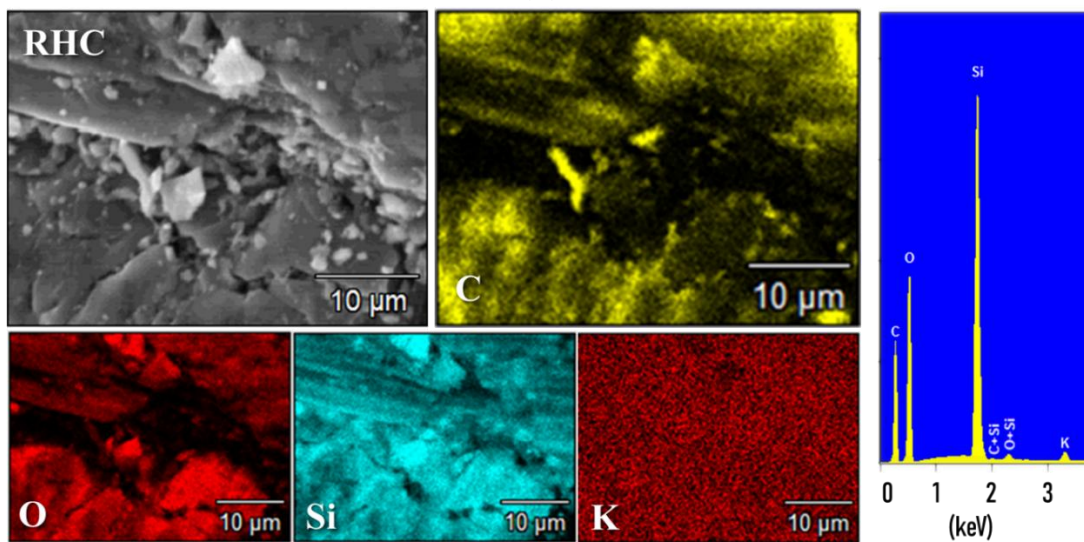


FIGURA 5.8 – Análises da amostra RHC: (a) morfologia por SEM, (b) distribuição de tamanho de partículas por histograma, (c) morfologia por FE-SEM e (d) composição química por EDS (Do autor).

Em suma, os resultados obtidos estão de acordo com o esperado e contribuem para elucidar as demais caracterizações realizadas. As análises morfológicas e elementares das amostras CMK-3_SiO₂, CMK-3 e RHC revelam diferenças significativas em termos de estrutura, tamanho de partículas e composição elementar de cada material, refletindo os diferentes métodos de preparação e tratamentos aplicados. A amostra CMK-3_SiO₂ mantém uma estrutura ordenada com presença significativa de sílica residual entre as redes carbônicas, enquanto a amostra CMK-3, após tratamento agressivo com NaOH, apresenta uma reorganização estrutural, aumento de porosidade e redução drástica do teor de sílica, com uma estrutura mais coesa e facetada. A amostra RHC, derivada de casca de arroz, apresenta uma elevada presença de sílica e exibe uma morfologia e distribuição de partículas altamente heterogêneas, características intrínsecas de materiais provenientes de biomassa. A caracterização detalhada das matrizes carbonáceas forneceu informações valiosas sobre a influência dos processos de síntese na composição e morfologia destes materiais.

5.2 Caracterizações das Nanofibras de Nb₂O₅

Nesta seção, serão apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas para as nanofibras eletrofiadas de Nb₂O₅. A caracterização foi tratada separadamente devido às particularidades das nanofibras, que possuem propriedades cristalinas distintas das matrizes carbonáceas amorfas. Essa diferenciação exige abordagens distintas de discussão de resultados. Portanto, esta seção é dedicada exclusivamente às nanofibras de Nb₂O₅, permitindo uma análise mais precisa de suas características.

5.2.1 Caracterização das Fibras Poliméricas

Esta seção é dedicada às caracterizações das fibras poliméricas, abrangendo as propriedades da solução polimérica que dá origem às fibras, as análises FE-SEM das fibras formadas por eletrofiação, e a análise TGA, utilizada para determinar e confirmar a temperatura de formação da fase cerâmica. Inicialmente, a concentração do precursor OAN (Oxalato Amoniacal de Nióbio) foi variada de 6% a 12% com o objetivo de observar a formação das fibras cerâmicas. Verificou-se que a formação contínua de fibras cerâmicas ocorreu apenas na concentração de 12%, o que será discutido posteriormente na seção específica sobre as fibras cerâmicas. Contudo, é importante notar que, para todas as composições avaliadas (de 6% a 12%), as fibras poliméricas foram formadas de maneira satisfatória, conforme evidenciado pelas imagens de FE-SEM, apresentadas na Figura 5.10, que mostram fibras poliméricas homogêneas com diâmetros muito similares.

Dessa forma, a análise reológica apresentada nesta seção concentra-se na composição considerada ideal para a formação das fibras cerâmicas escolhidas como ideais. O principal objetivo da análise reológica é caracterizar o comportamento da solução polimérica utilizada na eletrofiação, detalhando as propriedades reológicas da composição escolhida. Os resultados dessa análise são

apresentados na Figura 5.9. A fibra e a solução polimérica que originam a fibra cerâmica Nb_OAN_12% foram ambas denominadas simplesmente de OAN_12%.

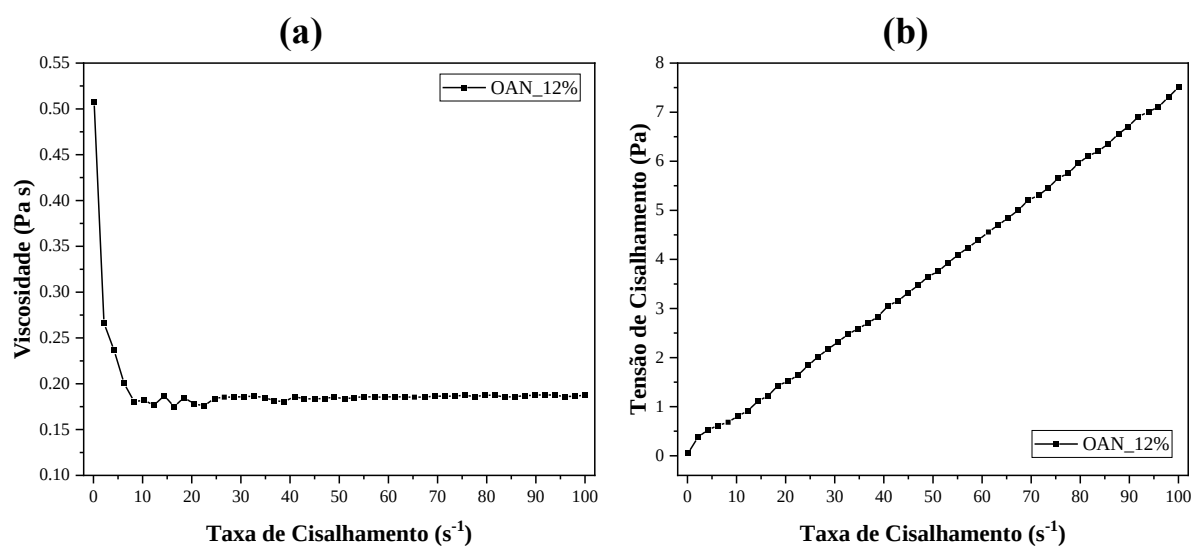


FIGURA 5.9 – Gráficos de (a) viscosidade em função da taxa de cisalhamento e (b) tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para a solução polimérica precursora das fibras de Nb₂O₅ (Do autor).

De acordo com os gráficos apresentados na Figura 5.9a, observa-se que a viscosidade diminui à medida que a taxa de cisalhamento aumenta, indicando um comportamento de afinamento ao cisalhamento (*shear thinning*), característico de fluidos não newtonianos pseudoplásticos (BARNES, 2000). Esse efeito é particularmente notável no início do gráfico. Na Figura 5.9b, esse comportamento também é evidente em taxas de cisalhamento mais baixas, onde se observa uma inflexão no gráfico. Além disso, pela mesma Figura 5.9b, é possível notar que o material apresenta um comportamento próximo ao newtoniano em taxas de cisalhamento elevadas, o que é comum em muitos fluidos não newtonianos que exibem comportamento pseudoplástico (MEZGER, 2011).

Quando submetido a taxas de cisalhamento crescentes, um fluido pseudoplástico inicialmente apresenta uma redução na viscosidade, à medida que suas estruturas internas se reorganizam e as cadeias poliméricas se alinham na direção do fluxo. Eventualmente, a viscosidade se estabiliza em taxas de cisalhamento mais altas, indicando que a resistência ao fluxo não varia significativamente nessa faixa. Nesse estágio, o fluido comporta-se de maneira semelhante a um fluido newtoniano, com viscosidade constante, embora não idêntica à de um fluido newtoniano típico (BARNES, 2000).

O comportamento pseudoplástico é reportado como sendo um proporcionador de benefícios significativos na eletrofiação, principalmente devido ao controle da viscosidade em função da taxa de cisalhamento. Quando em repouso, a solução possui viscosidade relativamente alta, o que contribui para a estabilidade da gota na extremidade da agulha, evitando a formação prematura de gotículas e mantendo um jato estável. Sob a aplicação do campo elétrico e com

o aumento da taxa de cisalhamento, a viscosidade da solução diminui, facilitando o alongamento do jato e permitindo a formação de fibras contínuas e uniformes. Esse afinamento ao cisalhamento torna o processo mais eficiente, possibilitando a produção de fibras mais finas e sem interrupções, melhorando assim a qualidade e a uniformidade das fibras geradas (RAMAKRISHNA et al., 2006).

Adicionalmente, para confirmar a qualidade das nanofibras poliméricas eletrofiadas nas quatro composições (OAN_6%, OAN_8%, OAN_10% e OAN_12%), foram realizadas análises de FE-SEM. Os resultados estão apresentados nas Figuras 5.10a, 5.10b, 5.10c e 5.10d, respectivamente, juntamente com o histograma de distribuição de diâmetros das fibras poliméricas para a composição escolhida (OAN_12%), que é apresentado na Figura 5.10e.

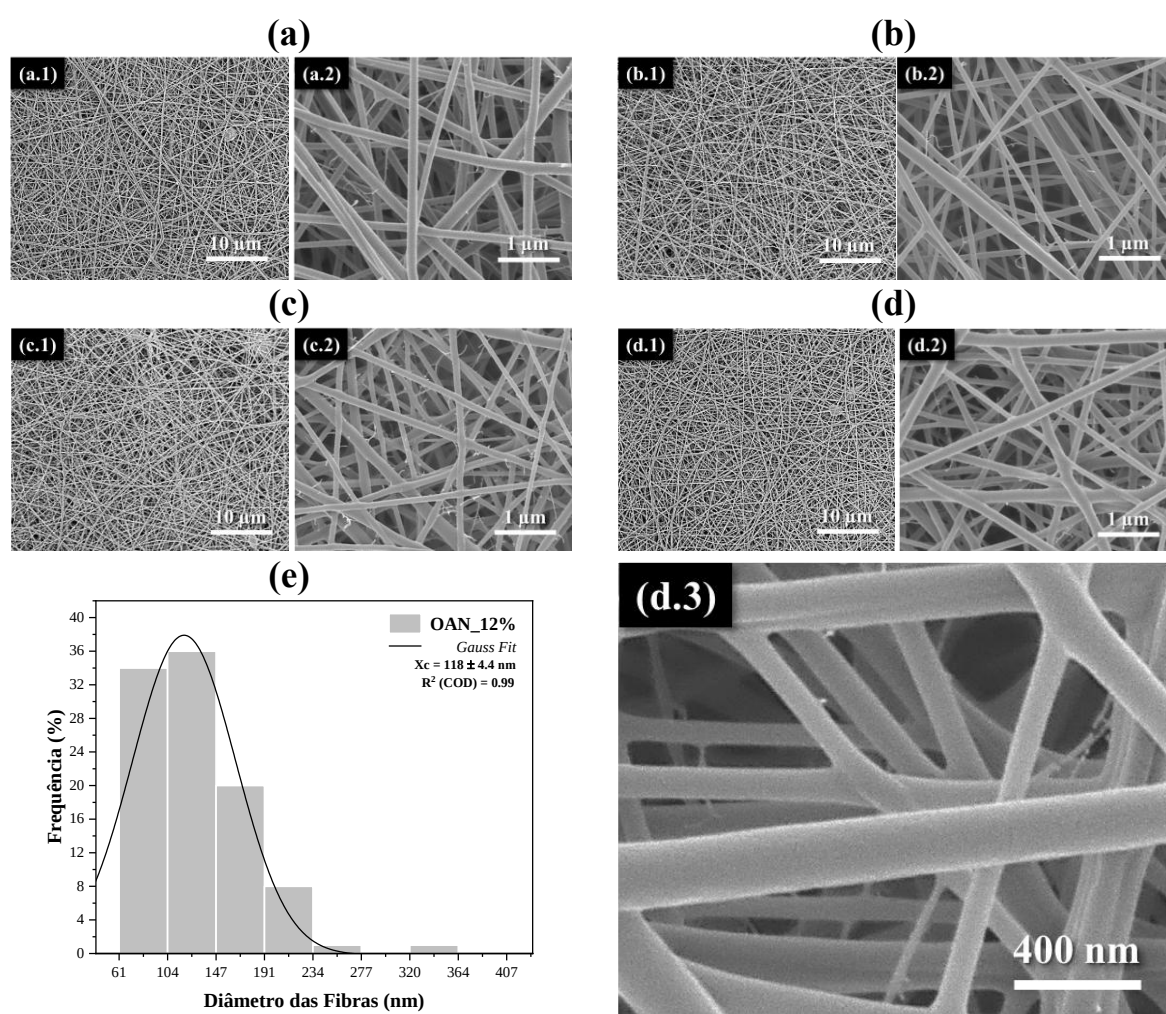


FIGURA 5.10 – Imagens FE-SEM das nanofibras poliméricas para as composições: (a) OAN_6%, (b) OAN_8%, (c) OAN_10% e (d) OAN_12%; (e) histograma de distribuição de diâmetros das fibras poliméricas para a composição OAN_12% (Do autor).

Pelo histograma da Figura 5.10e, verifica-se que o diâmetro das fibras poliméricas se encontra na faixa de 60 a 150 nm, indicando que as fibras precursoras são ultrafinas. Observa-se também que as fibras poliméricas de todas as composições são muito semelhantes entre si na faixa estudada de concentração do precursor OAN, variando de 6% a 12% (m/V). Esse fato indica que o preparo

das soluções e o processo de eletrofiação foram bem-sucedidos, resultando em fibras contínuas, com poucos defeitos e alta reprodutibilidade nos resultados.

O comportamento térmico da fibra polimérica precursora foi investigado por meio de TGA combinada com DSC. As curvas resultantes (TGA, dTG e DSC) permitem analisar os eventos de perda de massa e os processos de troca de calor da amostra, fornecendo informações importantes sobre as etapas de decomposição térmica, além de transições de fase, e podem ser vistos na Figura 5.11.

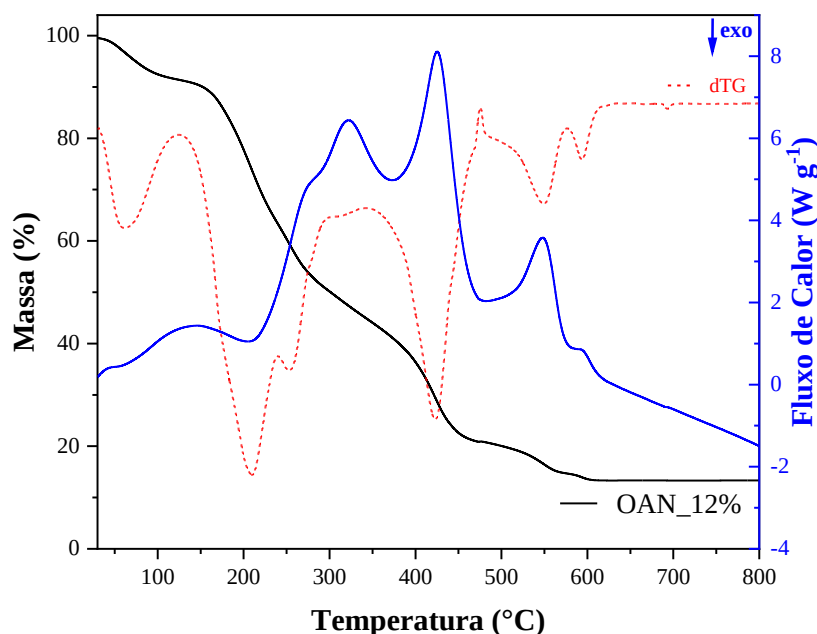


FIGURA 5.11 – Análise térmica (TGA, dTG e DSC) da fibra polimérica precursora (Do autor).

O primeiro evento térmico mostrado na Figura 5.11 ocorre até 150 °C e tem uma perda de massa de 9,8%. Esta perda inicial é atribuída à evaporação da água fisicamente adsorvida. O pico endotérmico observado nessa faixa de temperatura corresponde à energia absorvida durante o processo de desidratação. O segundo evento vai de 150 °C a 300 °C, com perda de massa de 40,1%. A significativa perda de massa nessa faixa de temperatura deve-se principalmente à decomposição térmica do oxalato amoniacal de nióbio. O composto se decompõe endotermicamente, liberando amônia (NH_3) e dióxido de carbono (CO_2), principalmente, levando à formação de óxidos intermediários de nióbio. Concomitantemente, o PVA sofre desidroxilação e quebra na cadeia, contribuindo para a perda de massa. A natureza endotérmica deste evento está associada à energia necessária para quebrar ligações químicas tanto no oxalato quanto nas cadeias de PVA. A literatura indica que oxalatos metálicos se decompõem endotermicamente dentro dessa faixa de temperatura, liberando produtos gasosos e formando óxidos metálicos (COETZEE et al., 1994; DOLLIMORE e GRIFFITHS, 1970). O PVA também exibe degradação térmica a partir de cerca de 200 °C, envolvendo reações de eliminação que são endotérmicas (PENG e KONG, 2007; WULANDARI et al., 2023).

O terceiro evento significativo de perda de massa ocorre de 300 °C a 500 °C, com uma perda de 30,1% da massa. Nesta etapa, ocorre a decomposição adicional dos componentes orgânicos residuais. A decomposição do PVA continua, o que leva à formação de hidrocarbonetos voláteis e material carbonáceo residual. Além disso, quaisquer compostos intermediários de nióbio decompõem-se adicionalmente para formar a fase do óxido de nióbio (Nb_2O_5). O processo permanece endotérmico devido à absorção de energia necessária para quebrar ligações carbono-carbono e carbono-oxigênio mais fortes nas estruturas orgânicas remanescentes. Estudos sobre a degradação térmica do PVA relatam perdas significativas de massa e picos endotérmicos nessa faixa de temperatura, associados à quebra da cadeia polimérica (PENG e KONG, 2007; WULANDARI et al., 2023)

O quarto e último evento principal de perda de massa ocorre de 500 a 600 °C e tem uma perda de massa de 6,5%. Essa perda final é atribuída à oxidação do carbono residual e à conclusão da transformação dos óxidos intermediários de nióbio em Nb_2O_5 . Os picos endotérmicos nessa faixa indicam a energia absorvida durante as etapas finais de decomposição e transições de fase que levam ao Nb_2O_5 cristalino. A oxidação do carbono é endotérmica até certo ponto antes de se tornar exotérmica devido à combustão; no entanto, em uma atmosfera inerte ou controlada, os processos endotérmicos dominam e é por isso que no gráfico aparecem apenas transformações endotérmicas. A formação de Nb_2O_5 em temperaturas elevadas é bem documentada e envolve transições de fase endotérmicas (ALEKSANYAN e DOLUKHANYAN, 2001; LEITE DOS SANTOS et al., 2023). Essa transição leva à formação da fase ortorrômbica no caso deste trabalho.

A massa remanescente (~12%) corresponde ao Nb_2O_5 , a forma de óxido estável do nióbio em altas temperaturas. Vê-se por essa perda de massa que o rendimento da transformação de fibra polimérica a fibra cerâmica é baixo. Sabe-se que o Nb_2O_5 possui estabilidade térmica e não sofre decomposição adicional nessas condições. Sendo assim, em resumo, os eventos térmicos observados na análise TGA/DSC da fibra polimérica são caracterizados por processos endotérmicos associados à desidratação, decomposição do OAN, degradação do PVA e formação da fase ortorrômbica do Nb_2O_5 .

5.2.2 Caracterização das Fibras Cerâmicas

As fibras poliméricas precursoras foram tratadas termicamente para se obter, então, as fibras cerâmicas de Nb_2O_5 . Conforme mencionado na seção anterior, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FE-SEM) para a otimização destas fibras, de forma a assegurar uma formação efetiva de fibras cerâmicas (não apenas particulados). Sendo assim, foram feitas as análises das amostras cerâmicas provenientes de concentrações de OAN de 6%, 8%, 10% e 12% m/V na fibra precursora, conforme descrito na metodologia, que foram denominadas Nb_OAN_6%, Nb_OAN_8%, Nb_OAN_10% e Nb_OAN_12%. A análise FE-SEM destas fibras cerâmicas pode ser vista na

Figura 5.12 a seguir, juntamente com o histograma de distribuição dos diâmetros das fibras para a composição escolhida (Nb_OAN_12%).

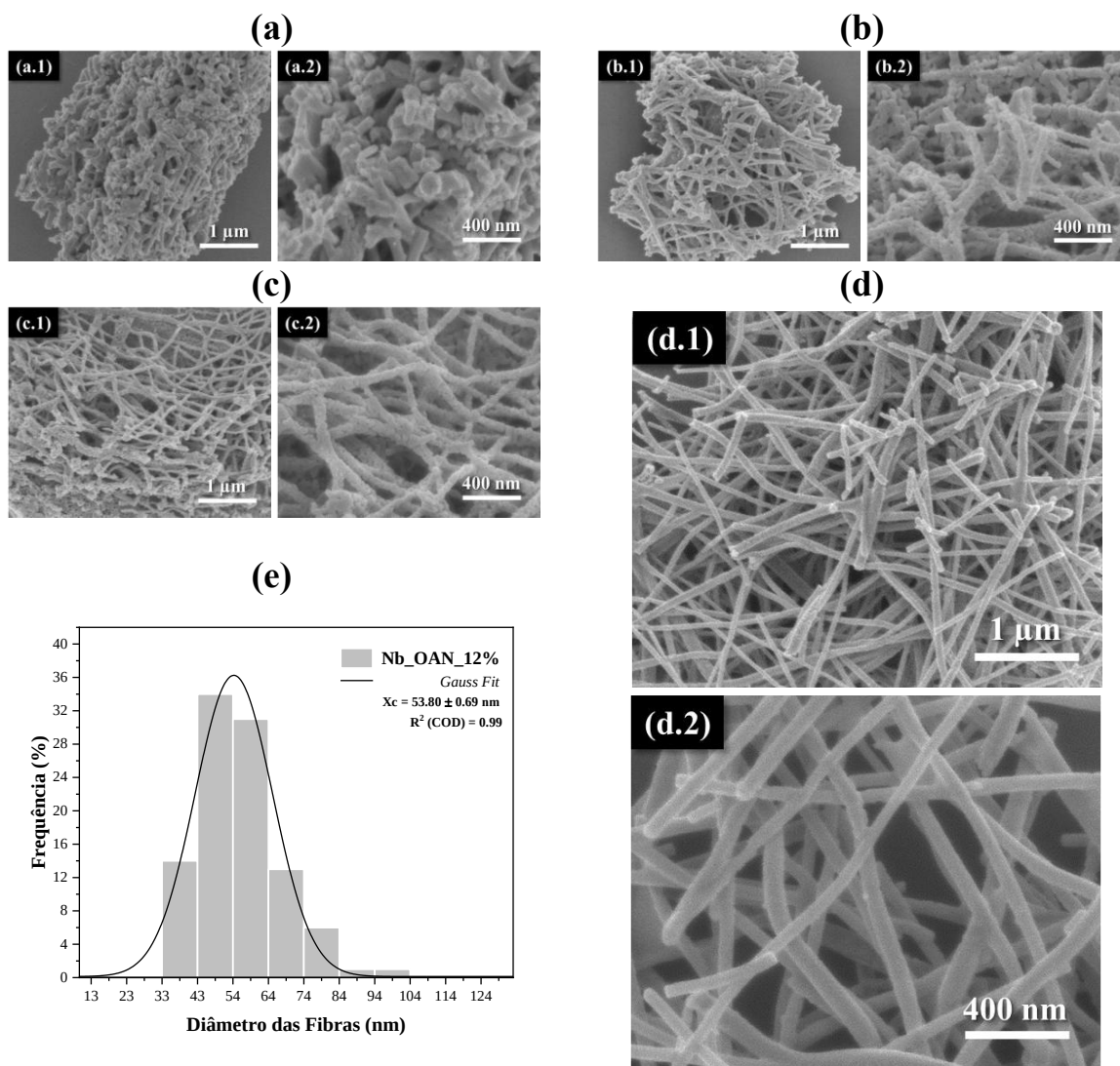


FIGURA 5.12 – Imagens FE-SEM das nanofibras cerâmicas para as composições: (a) Nb_OAN_6%, (b) Nb_OAN_8%, (c) Nb_OAN_10% e (d) Nb_OAN_12%; (e) histograma de distribuição de diâmetros das fibras cerâmicas para a composição Nb_OAN_12% (Do autor).

Observa-se, por meio dessas imagens, que, à medida que se aumentou a quantidade de precursor na fibra, as partículas anteriormente desconectadas passaram a se tornar efetivamente coesas na forma de fibras contínuas. Isso ocorre de forma definitiva na amostra Nb_OAN_12%, que foi então escolhida como a melhor composição, para as condições de tratamento térmico que foram adotadas (600 °C; 2h; 1 °C/min).

Verifica-se, pelo histograma da Figura 5.12e, que as fibras cerâmicas produzidas são de fato nanofibras, com distribuições centrais de diâmetros na faixa de 43 a 64 nm. Toda a distribuição não ultrapassa valores de 100 nm, o que reforça a ideia da boa homogeneidade dessas fibras quanto ao diâmetro e ao método de eletrofiação. Portanto, com a adoção da proporção de 12% como ideal, os demais testes de caracterização foram conduzidos para esta amostra cerâmica.

As análises de XRD foram realizadas na amostra Nb_OAN_12% com o objetivo de verificar a formação da fase cristalina do Nb₂O₅. Os resultados dessa análise são apresentados na Figura 5.13. Na Figura 5.13a é apresentado o difratograma de raios-X da amostra Nb_OAN_12%, enquanto na Figura 5.13b é exibida a estrutura cristalina teórica que melhor se correlaciona com o difratograma experimental. Essa estrutura foi construída utilizando o software VESTA (MOMMA e IZUMI, 2011), a partir dos parâmetros celulares da ficha cristalográfica correspondente (ortorrômbica, grupo espacial *pbam* n. 55). A Figura 5.13b apresenta o modelo com os poliedros ocultos e visíveis e é representada no modelo *ball-and-stick*, em orientação cristalográfica padrão.

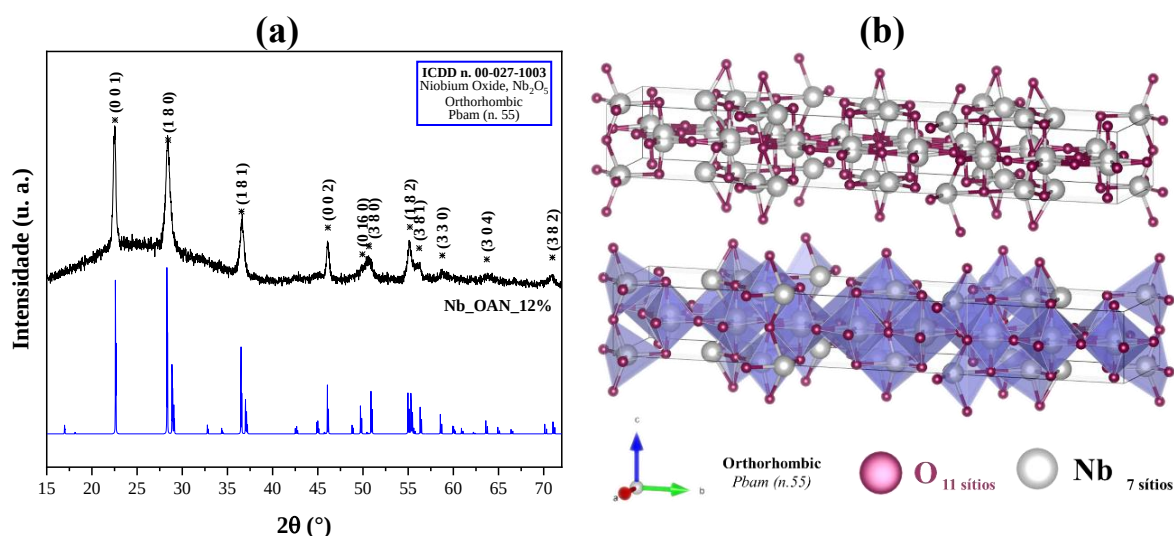


FIGURA 5.13 – (a) Difratograma de raios-X para a amostra Nb_OAN_12%; (b) Estrutura cristalina obtida em VESTA que melhor se correlaciona com o difratograma da amostra (Do autor).

A Figura 5.13^a indica que, embora a cristalinidade da amostra não seja tão elevada quanto o esperado, houve a formação da fase cristalina nas nanofibras. O difratograma experimental se correlaciona satisfatoriamente com a ficha cristalográfica ICDD 00-027-1003, que corresponde à fase ortorrômbica do Nb₂O₅, com grupo espacial *pbam* (n. 55).

A confirmação da formação da fase ortorrômbica do Nb₂O₅ é favorável, pois essa fase é conhecida por suas propriedades eletroquímicas promissoras, como alta capacidade de armazenamento de carga e estabilidade estrutural, tornando-a uma boa escolha em aplicações de baterias e capacitores (KUMAGAI et al., 1999; LI et al., 2016; LIM et al., 2014; RAMAKRISHNA et al., 2010; ZHANG et al., 2016). A estrutura cristalina associada a essa fase possui 11 sítios de oxigênio e 7 sítios de nióbio, conforme ilustrado na Figura 5.13b, o que pode influenciar positivamente na difusão de íons e na condutividade elétrica.

Além disso, a obtenção de nanofibras com fase cristalina reforça o potencial dessas estruturas como aditivos em LSBs. As dimensões nanométricas e a elevada área de superfície típicas de nanofibras podem favorecer as reações

eletroquímicas, impactando positivamente nos ciclos de carga e descarga e/ou evitando o efeito *shuttle* pela retenção dos polissulfetos.

Em resumo, os resultados de XRD confirmam a obtenção da fase ortorrômbica do Nb_2O_5 nas nanofibras cerâmicas produzidas a partir da amostra Nb_OAN_12%, que agora será tratada apenas como Nb_2O_5 . Essa confirmação valida o método de síntese empregado e abre perspectivas promissoras para a aplicação dessas nanofibras em dispositivos eletroquímicos, especialmente em LSBs.

Ao analisar as fibras poliméricas compostas por oxalato amoniacal de nióbio (OAN), ácido acético (caso não completamente evaporado), PVA (álcool polivinílico) e água, e compará-las com as fibras cerâmicas de Nb_2O_5 , observam-se diferenças significativas que refletem as transformações ocorridas durante o processo de síntese e tratamento térmico. Para melhor analisar essas mudanças, foi feita uma análise de espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR). Os resultados dessa análise podem ser vistos na Figura 5.14.

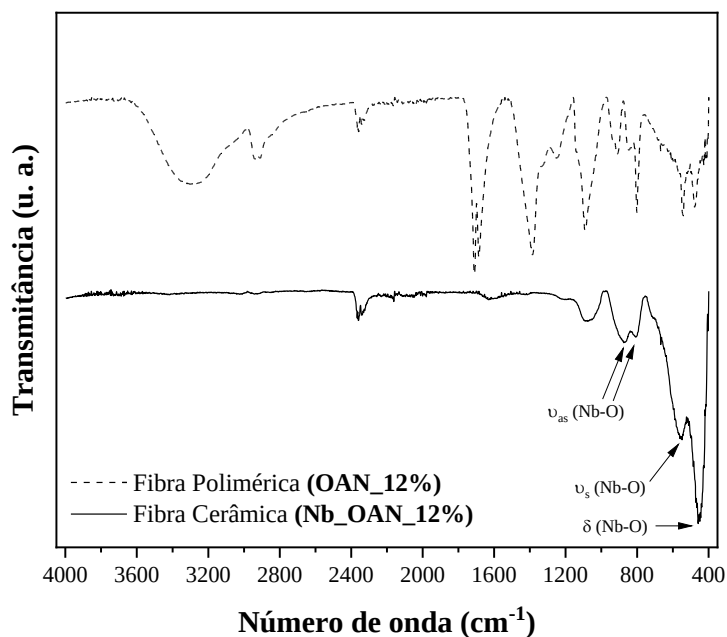


FIGURA 5.14 – Espectros FT-IR da fibra polimérica precursora OAN_12% e da fibra cerâmica Nb_OAN_12% (Do autor).

No espectro FT-IR da fibra polimérica, identificam-se bandas características dos componentes orgânicos e do complexo de nióbio. As bandas de estiramento O-H, na região de $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, correspondem às vibrações dos grupos hidroxila presentes no PVA e na água, indicando ligações de hidrogênio intermoleculares através de uma banda larga. As bandas de estiramento C-H, entre $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, estão associadas às vibrações das ligações C-H alifáticas do PVA e do ácido acético. Uma banda de estiramento C=O, aproximadamente em 1700 cm^{-1} , indica a presença de grupos carbonila do ácido acético e do oxalato, sendo fundamental para confirmar a presença de grupos carboxílicos e oxalato na matriz polimérica. Além disso, as bandas de deformação N-H e estiramento C-N, entre $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, estão relacionadas ao oxalato amoniacal de nióbio, indicando a

presença de grupos amina ou amônio. As bandas de estiramento C-O, na região de 1000-1300 cm^{-1} , correspondem às vibrações das ligações C-O-C do esqueleto do PVA e das ligações C-OH dos grupos hidroxila. Bandas abaixo de 1000 cm^{-1} podem estar associadas às vibrações das ligações Nb-O, confirmando a presença do complexo de nióbio na matriz polimérica.

Após o tratamento térmico (calcinação), as fibras poliméricas de OAN/PVA são convertidas em fibras cerâmicas de Nb_2O_5 , e o espectro FT-IR dessas fibras apresenta características distintas. Há um desaparecimento das bandas orgânicas, com as bandas associadas aos grupos O-H, C-H, C=O, C-N e C-O sendo significativamente reduzidas ou desaparecendo, indicando a decomposição e eliminação dos componentes orgânicos. Surgem bandas de vibração Nb-O na região de 500-900 cm^{-1} , com bandas intensas características das vibrações de estiramento das ligações Nb-O no Nb_2O_5 . Especificamente, bandas em torno de 800 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento assimétrico das ligações Nb-O-Nb, bandas em aproximadamente 650 cm^{-1} são associadas ao estiramento simétrico das ligações Nb-O, e bandas em cerca de 500 cm^{-1} correspondem às vibrações de flexão das ligações Nb-O, conforme indicado na Figura 5.14. Essas bandas estão amplamente descritas na literatura (LARKIN, 2017; PAULIS et al., 1999; PRADO et al., 2008; SOCRATES, 2001).

A análise comparativa dos espectros FT-IR das fibras poliméricas e cerâmicas permite confirmar as transformações químicas ocorridas. O desaparecimento das bandas características dos grupos orgânicos nas fibras cerâmicas indica que a calcinação foi eficaz na eliminação do PVA, resultando em um material majoritariamente inorgânico puro. As bandas específicas das ligações Nb-O nas fibras cerâmicas confirmam a formação do óxido de nióbio (V), demonstrando que o nióbio presente no complexo inicial foi convertido para sua forma oxidada.

Por fim, foi realizada a análise de reflectância difusa (DRS) e a determinação do *band gap* para a amostra de Nb_2O_5 . Os resultados dessas análises são apresentados na Figura 5.15, onde a Figura 5.15a mostra o espectro de reflectância difusa, a Figura 5.15b exibe o gráfico de Tauc para a determinação do *band gap* indireto, e a Figura 5.15c apresenta o gráfico de Tauc para o *band gap* direto.

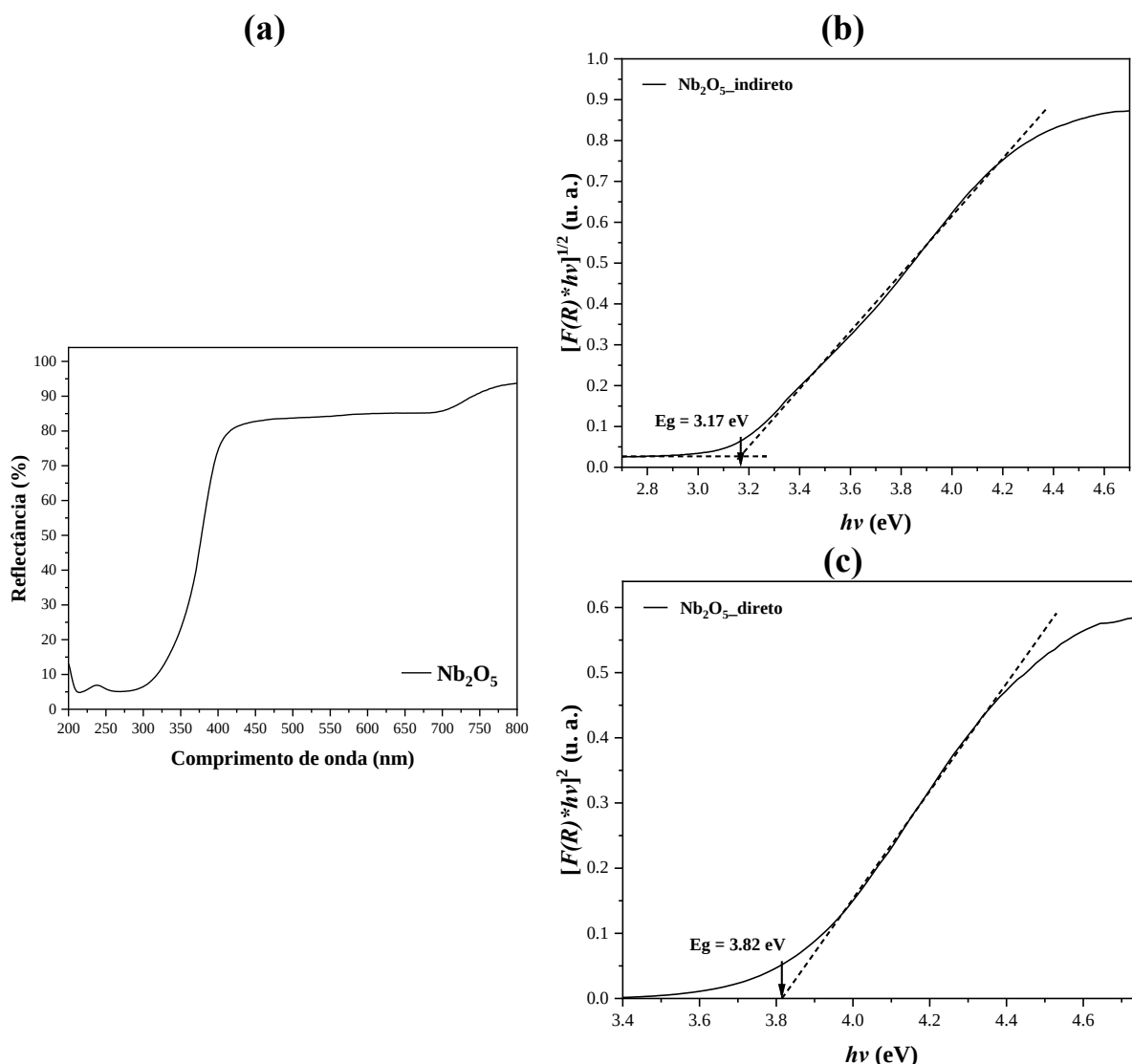


FIGURA 5.15 – (a) Espectro de refletância difusa da amostra de Nb_2O_5 ; (b) Gráfico de Tauc para determinação do *band gap* indireto; (c) Gráfico de Tauc para determinação do *band gap* direto (Do autor).

Embora a correlação entre a análise do *band gap* e a aplicação em LSBs não seja direta, a realização desta análise fornece informações adicionais sobre as propriedades eletrônicas e ópticas do material obtido. Os valores de *band gap* determinados foram de 3,17 eV para o *band gap* indireto e 3,82 eV para o *band gap* direto. Esses valores estão em conformidade com aqueles reportados na literatura para a fase ortorrômbica do Nb_2O_5 (GE et al., 2010; LUO et al., 2013; WANG et al., 2010), confirmando a qualidade do material sintetizado.

A determinação do *band gap* é importante para compreender as propriedades eletrônicas do Nb_2O_5 , que é um semicondutor de *gap* largo. Essas propriedades podem influenciar o comportamento do material em diversas aplicações tecnológicas, como fotocatalise, sensores ópticos e dispositivos eletrônicos. No contexto de LSBs, mesmo que o Nb_2O_5 não seja diretamente um material ativo no processo de armazenamento de energia, suas características eletrônicas podem afetar a condução e a interação com as espécies eletroquímicas presentes no sistema, potencialmente contribuindo para a melhoria do

desempenho quando utilizado como aditivo ou componente estrutural. Em resumo, os resultados obtidos reforçam que o material sintetizado apresenta as propriedades ópticas e eletrônicas esperadas para o Nb_2O_5 , validando o método de síntese empregado e confirmando a formação da fase desejada.

5.3 Estudo da Infiltração de Enxofre nas Matrizes Carbonáceas

Após a síntese do CMK-3, iniciaram-se estudos para otimizar o processo de infiltração física de enxofre nas matrizes carbonáceas. Nesse processo, um total de 300 mg de material, composto por 100 mg de carbono e 200 mg de enxofre, foi colocado em uma autoclave, que foi então selado sob condições de temperatura ambiente e ar atmosférico (infiltração). Posteriormente, para eliminar o enxofre não infiltrado — ou seja, o enxofre que não interage fortemente com a matriz carbonácea — foi implementada uma etapa adicional de remoção (remoção de enxofre superficial através de tratamento térmico em atmosfera inerte). Este procedimento é detalhado na seção de metodologia e os resultados desse estudo serão discutidos nesta seção.

5.3.1 Infiltração em Matriz de CMK-3 com Alto Teor de Sílica (CMK-3_ SiO_2)

Para quantificar o teor de enxofre remanescente dentro da matriz carbonácea CMK-3_ SiO_2 após infiltração, seguida de eliminação do enxofre superficial, foi realizada uma estimativa de perda mássica através de pesagem em balança analítica com atenção aos fatores que pudessem causar uma estimativa incorreta. A Figura 5.16a apresenta a primeira avaliação, e a Figura 5.16b mostra a avaliação deste resultado após duplicata. Para confirmar os dados obtidos e a precisão dos resultados, foi conduzida uma análise elementar CHNS nas mesmas amostras (duplicatas), que é apresentada na Figura 5.16c. Os dados de infiltração para as amostras CMK-3_ SiO_2 foram também avaliados por meio de análise de XRD, conforme mostrado na Figura 5.16d.

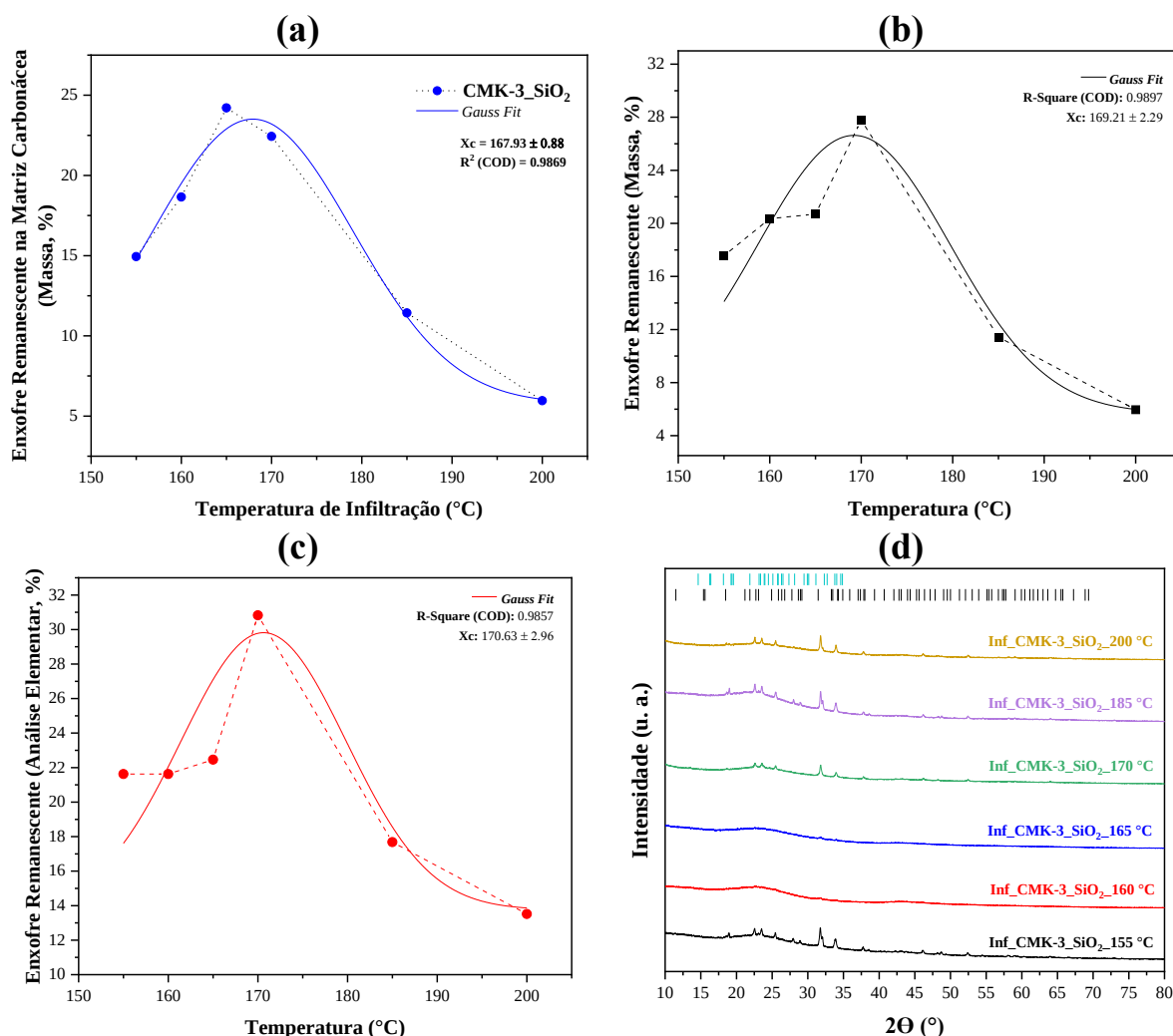


FIGURA 5.16 – Análise do teor de enxofre na matriz CMK-3_SiO₂ (a) pós eliminação, com pesagem inicial em balança analítica; (b) pós eliminação, com pesagem revisada incorporando médias de duplicatas; (c) pós eliminação, com análise elementar corroborativa com médias de duplicatas; e (d) pós infiltração: análise de XRD corroborativa com a primeira análise de peso em balança analítica (Do autor).

Na avaliação inicial da primeira síntese, conduzida sem replicar os dados experimentais (Figura 5.16a), a temperatura ideal de infiltração foi determinada como sendo aproximadamente 167 °C. Na análise subsequente, incorporando uma segunda duplicata do material CMK-3_SiO₂, foram utilizados valores médios para realizar um novo ajuste. Esse ajuste está detalhado na Figura 5.16b para a análise de conteúdo de peso conduzida em balança analítica e na Figura 5.16c para a análise elementar das mesmas amostras. Ambos os conjuntos de análises mostraram consistência entre si, apresentando o mesmo perfil gráfico para a infiltração na amostra com alto teor de sílica (CMK-3_SiO₂).

A análise envolvendo duplicatas identificou a temperatura ótima de infiltração de enxofre em torno de 170 °C. Pelo gráfico de infiltração obtido por XRD (Figura 5.16d), também é possível observar que as temperaturas seguem o mesmo padrão, com infiltração máxima a 165 °C. Constatou-se que a 155 °C não houve infiltração eficaz de enxofre na matriz com alto teor de sílica.

Assim, fica evidente que a temperatura de maior infiltração para o enxofre na matriz com alto teor de sílica (CMK-3_SiO₂) está na faixa de 165–170 °C. Como o rendimento do processo de infiltração decai significativamente após 170 °C, a temperatura indicada como ótima nestes casos seria 165 °C. Esses resultados indicam que a temperatura ótima de infiltração para esta matriz carbonácea difere da temperatura mais comumente utilizada e estabelecida na literatura (155 °C) (LI et al., 2015a).

A presença de sílica na matriz carbonácea parece influenciar diretamente a temperatura de infiltração ótima do enxofre. A sílica residual pode obstruir parcialmente os poros do CMK-3, dificultando a difusão do enxofre em temperaturas mais baixas. Portanto, temperaturas mais elevadas são necessárias para facilitar a mobilidade do enxofre e promover sua infiltração eficaz nos poros da matriz.

Para avaliar o impacto da presença de sílica e obter uma noção comparativa da sua significância, foram realizados ensaios nas matrizes sem sílica, os quais serão discutidos na seção seguinte. Esse estudo complementar permitirá compreender como a ausência de sílica afeta o processo de infiltração e determinar se a temperatura ótima de infiltração retorna aos valores tradicionais reportados na literatura para matrizes carbonáceas puras.

5.3.2 Infiltração em Matriz de CMK-3 com Baixo Teor de Sílica (CMK-3)

É imperativo enfatizar que a condução dos mesmos experimentos na amostra de CMK-3 com características otimizadas — alto teor de carbono e reduzido teor de sílica — levou a resultados significativamente diferentes na eliminação de enxofre. Essas descobertas foram analisadas por meio de TGA para as mesmas faixas de temperatura de infiltração de enxofre. Os perfis de TGA para as amostras após a infiltração e a eliminação do enxofre são apresentados, respectivamente, nas Figuras 5.17a e 5.17b. Além disso, para permitir uma comparação clara da retenção de enxofre na amostra de CMK-3 pós-eliminação, a Figura 5.17c descreve o teor de enxofre residual, determinado pela massa de enxofre remanescente após a etapa de eliminação de enxofre superficial, excluindo quaisquer variações de massa até 150 °C, que são atribuídas à perda de água. Os difratogramas para as amostras após infiltração e eliminação também são apresentados nas Figuras 5.17d e 5.17e, respectivamente, para o CMK-3 (baixo teor de sílica).

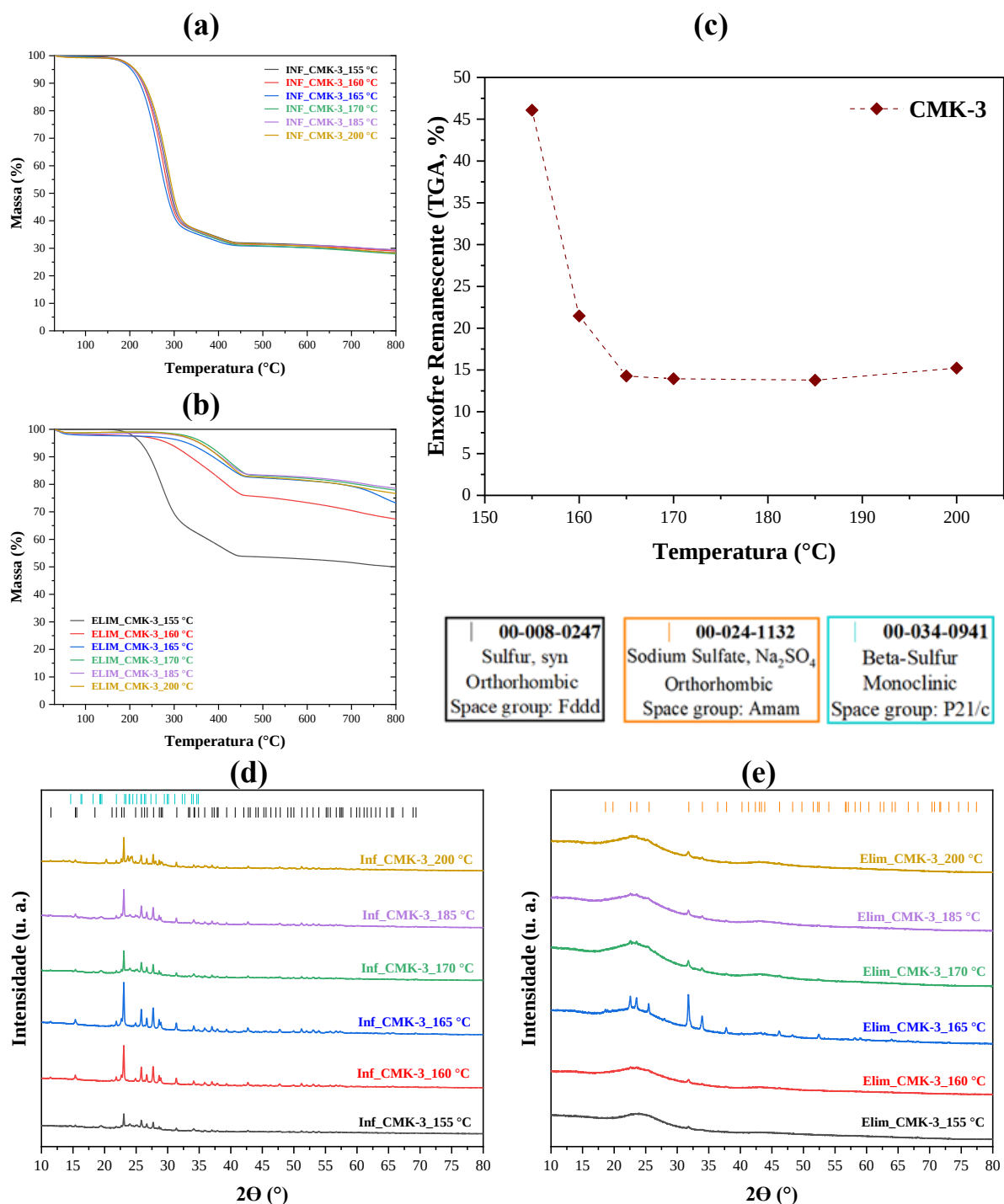


FIGURA 5.17 – Avaliação do teor de enxofre na amostra de CMK-3: (a) curvas de TGA para amostras com infiltração de enxofre em várias temperaturas; (b) curvas de TGA após a remoção do enxofre superficial; (c) níveis de enxofre restantes após a eliminação em temperaturas variadas; (d) difratogramas pós-infiltração; e (e) difratogramas pós-eliminação em diferentes temperaturas (Do autor).

A análise das Figuras 5.17b e 5.17c revelam que as mudanças no teor de sílica dentro da matriz de CMK-3 influenciaram significativamente o comportamento de infiltração de enxofre em função da temperatura. Para a amostra CMK-3_ SiO_2 , que exibiu um teor de carbono de cerca de 50%, a retenção de enxofre pós-eliminação foi ótima em temperaturas de infiltração variando de 165 a 170 °C. Em contraste, a amostra de CMK-3 mostrou uma maior retenção de

enxofre pós-eliminação em uma temperatura de infiltração mais baixa, aproximadamente 155 °C (temperatura normalmente usada para ensaios de infiltração na literatura). Essa diferença é notável, especialmente porque, na faixa de 165–170 °C, a retenção de enxofre pós-eliminação foi mínima para as amostras de CMK-3 (e máxima para as de CMK-3_SiO₂).

Além disso, a porcentagem de enxofre retido variou com cada temperatura de infiltração. Para o CMK-3_SiO₂, o enxofre restante após o segundo evento de perda nas melhores temperaturas (indicativo de enxofre mais profundamente infiltrado) não excedeu 30%. Por outro lado, na temperatura ótima para o CMK-3, cerca de 50% do enxofre permaneceu após o segundo evento de perda. Esse resultado implica que, em amostras com alto teor de carbono (baixo teor de sílica), as porcentagens significativas de enxofre remanescentes após a eliminação sugerem uma infiltração mais profunda do enxofre. Isso é particularmente relevante, pois todas as amostras iniciaram com uma porcentagem inicial de enxofre de aproximadamente 66,6% (Figura 5.17a). Para amostras de CMK-3_SiO₂, os dados sugerem que a retenção de enxofre é mais superficial, conforme indicado pelas porcentagens mais baixas observadas após a eliminação.

Essa tendência pode estar relacionada à maior disponibilidade de sítios de ligação na matriz de carbono mais pura (CMK-3), o que promove uma entrada facilitada do enxofre em temperaturas mais baixas. Nos casos em que a matriz de carbono contém um teor maior de sílica (CMK-3_SiO₂), possivelmente a barreira físico-química criada é mais pronunciada, sendo necessárias temperaturas mais altas para alcançar uma infiltração e integração eficientes do enxofre na matriz de carbono.

As Figuras 5.17d e 5.17e também revelam que o comportamento de infiltração de enxofre em várias temperaturas está alinhado com as tendências observadas na análise de TGA (Figura 5.17b). Notavelmente, o pico menos pronunciado a 155 °C sugere uma infiltração de enxofre aprimorada nessa temperatura. Isso indica uma infiltração mais eficaz a 155 °C em comparação com outras temperaturas examinadas para o CMK-3 e corrobora os resultados obtidos. A Figura 5.17e confirma a validade dessa análise, uma vez que para os difratogramas após eliminação não há presença de picos observáveis do enxofre. É importante ressaltar que foram observados picos de fases secundárias, esperados devido à retenção de sódio das lavagens com NaOH usadas para a remoção de sílica. Apesar das lavagens repetidas com água e etanol, o sódio pode persistir, levando à formação de uma fase secundária ortorrômbica, identificada como sulfato de sódio. No entanto, a intensidade dessa fase foi consideravelmente baixa, indicando que trata-se de uma impureza menor do processo de síntese. A ocorrência de uma fase beta-enxofre secundária, embora em porcentagens muito baixas, é típica em processos relacionados ao enxofre que envolvem temperatura. Vale ressaltar que os níveis de impurezas foram mínimos e mais pronunciados apenas em algumas amostras do mesmo lote. No geral, a análise de XRD apoia os

achados de outras caracterizações detalhadas nesta tese, corroborando a compreensão das propriedades do material frente à infiltração de enxofre.

Em suma, os resultados obtidos destacam a influência crítica do teor de sílica na matriz de CMK-3 sobre o comportamento de infiltração e retenção de enxofre. A presença de sílica residual pode atuar como uma barreira física, obstruindo os poros e limitando a difusão do enxofre na matriz carbonácea. Consequentemente, temperaturas de infiltração mais altas são necessárias para superar essas barreiras e permitir que o enxofre penetre efetivamente nos poros disponíveis. Em contrapartida, a matriz de CMK-3 com baixo teor de sílica oferece maior acessibilidade aos poros e sítios ativos, facilitando a infiltração de enxofre em temperaturas mais baixas. Isso é benéfico para preservar a integridade estrutural do carbono e evitar possíveis degradações térmicas que podem ocorrer em temperaturas mais elevadas em materiais específicos.

A maior retenção de enxofre nas amostras com alto teor de carbono após a eliminação sugere uma interação mais forte entre o enxofre e a matriz carbonácea. Essa interação pode ser atribuída à formação de ligações químicas (menos prováveis nas amostras puras) ou à encapsulação física efetiva do enxofre nos poros da matriz. Ainda resta avaliar como esse comportamento é convertido em termos de desempenho eletroquímico (discussões dos próximos capítulos).

Este fenômeno de maior quantidade de enxofre ligado externamente quando a porcentagem de sílica é alta pode ser confirmado na amostra derivada da casca de arroz (RHC). No caso da casca de arroz, além do impedimento físico-químico pela presença de sílica, existem diferentes tipos de poros, o que dificulta ainda mais a entrada do enxofre na matriz carbonácea. As curvas TGA para a amostra RHC após infiltração a 165 °C e após eliminação são mostradas na Figura 5.18a a seguir, bem como as análises de XRD para as mesmas condições (Figura 5.18b).

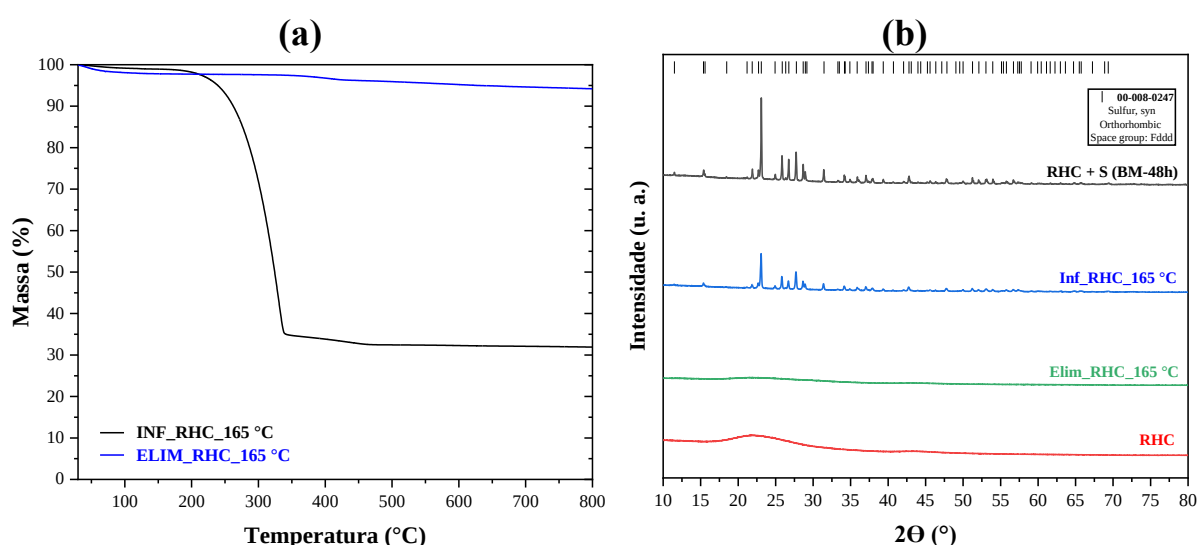


FIGURA 5.18 – Análises térmica e estrutural da amostra RHC: (a) curvas termogravimétricas e (b) difratogramas após infiltração a 165 °C e após a eliminação do enxofre (Do autor).

O impacto significativo do alto teor de sílica é evidente, com uma perda de massa acentuada do enxofre superficial observada na curva de TGA da Figura 5.18a (primeiro evento). Em contraste, a inflexão correspondente ao segundo evento de perda de massa, indicativo de enxofre infiltrado mais profundamente na matriz, é quase imperceptível. Mesmo após a eliminação do enxofre que havia sido infiltrado na temperatura ótima identificada em estudos preliminares para amostras com maior teor de sílica, o teor de enxofre remanescente foi significativamente baixo (curva azul da Figura 5.18a). A comprovação de infiltração de enxofre na matriz de RHC a essa temperatura é complementada na Figura 5.18b.

Essa observação reforça a hipótese geral de que o aumento do teor de sílica e dos defeitos estruturais dentro da matriz carbonácea resultam predominantemente em infiltração superficial de enxofre (fora dos poros), limitando a capacidade da matriz de reter enxofre em níveis mais profundos. A presença de sílica residual na matriz carbonácea da casca de arroz atua certamente como uma barreira químico-física, obstruindo os poros e reduzindo a acessibilidade do enxofre às regiões internas da estrutura. Além disso, a heterogeneidade dos tipos de poros presentes no RHC, incluindo macroporos e mesoporos irregulares, contribui para uma distribuição não uniforme do enxofre, favorecendo a deposição superficial ao invés de uma infiltração profunda.

Esses resultados têm implicações significativas para o uso de matrizes carbonáceas derivadas de biomassa rica em sílica, como a casca de arroz, em aplicações de armazenamento de energia, especialmente em LSBs. A capacidade limitada de infiltração de enxofre pode levar a um desempenho eletroquímico inferior, devido à menor quantidade de enxofre ativo disponível para participar das reações redox durante os ciclos de carga e descarga. Para superar essas limitações, estratégias de tratamento químico ou térmico podem ser consideradas para reduzir o teor de sílica na matriz carbonácea. Por exemplo, a remoção da sílica por meio de lixiviação ácida com soluções de HF pode melhorar significativamente a porosidade e a acessibilidade dos poros, facilitando a infiltração de enxofre em níveis mais profundos da matriz.

Em resumo, a análise das curvas de TGA da amostra de RHC após infiltração e eliminação do enxofre confirma que o alto teor de sílica e a porosidade heterogênea dificultam a infiltração eficaz de enxofre, resultando em uma retenção predominantemente superficial. Este fato ressalta a importância de otimizar as propriedades da matriz carbonácea para aplicações em sistemas de armazenamento de energia que dependem de uma alta capacidade de carga de enxofre. O entendimento detalhado desses fatores é crucial para o desenvolvimento de materiais catódicos de alto desempenho em LSBs.

5.4 Análises Complementares das Matrizes Carbonáceas e Sílica Mesoporosa

Para obter informações adicionais sobre as propriedades dos materiais carbonáceos de primeira (RHC) e segunda (CMK-3) gerações, bem

como seus comportamentos de infiltração de enxofre em diferentes temperaturas, foram empregados métodos de caracterização adicionais. As análises de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) forneceram dados espectrais detalhados sobre a sílica mesoporosa sintetizada (Figura 5.19a), sobre a amostra de RHC após infiltração de enxofre e subsequente remoção de enxofre (Figura 5.19b), e para o CMK-3 após os mesmos tratamentos de enxofre (Figuras 5.19c e 5.19d). Além disso, os dados para as amostras de carbono antes de qualquer adição de enxofre, bem como para os materiais de carbono misturados com enxofre após moagem suave (na legenda descrito como BM-48h), também são apresentados na Figura 5.19.

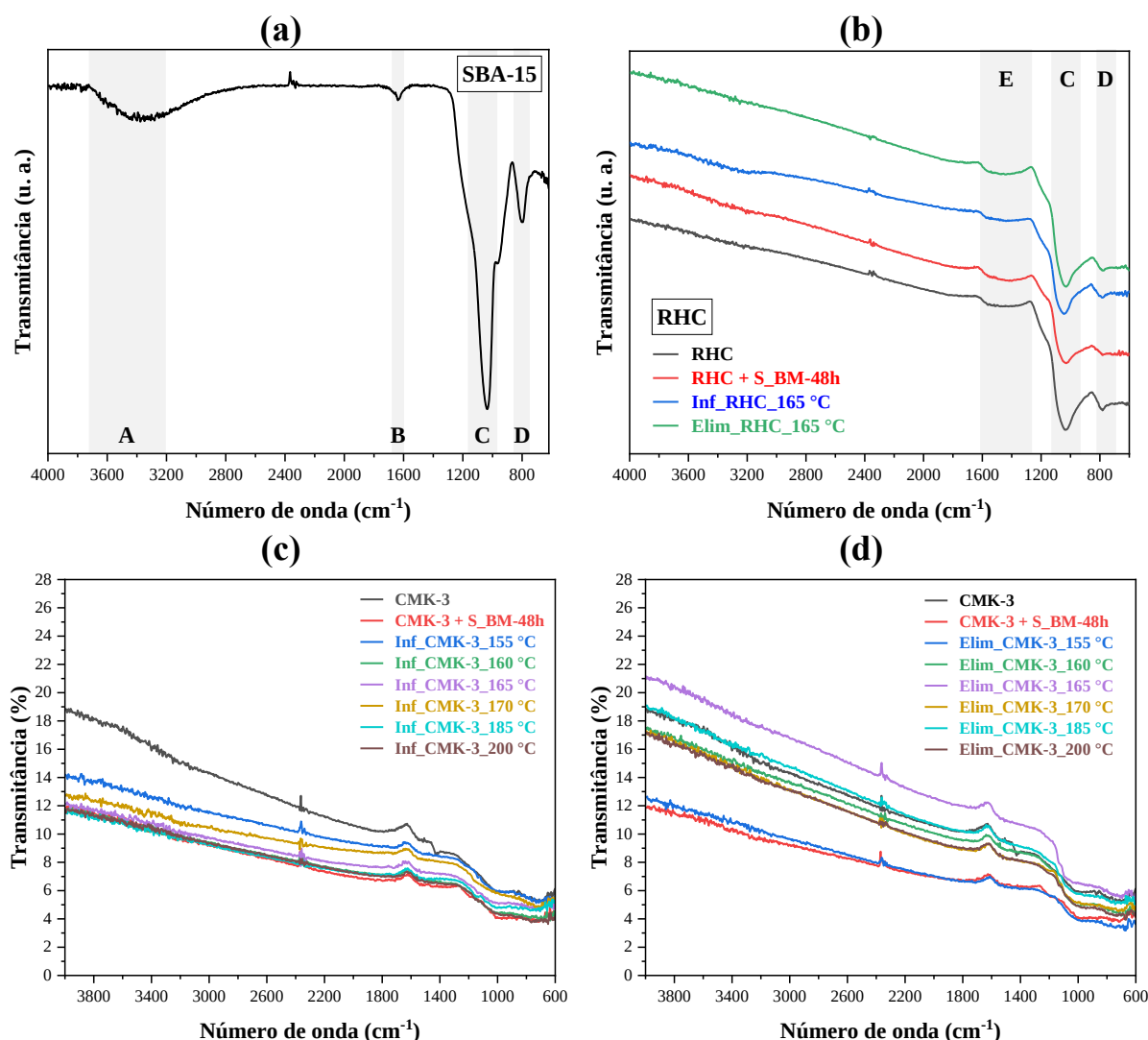


FIGURA 5.19 – Espectros FT-IR de: (a) sílica mesoporosa SBA-15; (b) RHC; (c) CMK-3 após infiltração de enxofre; e (d) CMK-3 após remoção do enxofre superficial (Do autor).

Na Figura 5.19a, a análise espectral da sílica mesoporosa SBA-15 revela quatro bandas distintas de interesse, rotuladas A, B, C e D, que são críticas para a compreensão das propriedades químicas e estruturais da amostra. A banda A é atribuída à vibração de estiramento Si–OH (ν_s), refletindo a presença de grupos hidroxila na superfície da sílica, cuja intensidade pode variar com os níveis

de hidratação. A banda B corresponde à vibração de flexão H–O–H ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$), indicativa de moléculas de água adsorvidas ou aprisionadas dentro dos poros da sílica, ressaltando a capacidade da SBA-15 de adsorver e reter água. A banda mais pronunciada, C, está relacionada à vibração de estiramento assimétrico Si–O–Si (ν_{as}), demonstrando a estrutura de rede de sílica predominante na SBA-15 e confirmando a integridade estrutural do material. Por fim, a banda D, associada à vibração de flexão Si–O–Si (δ), confirma ainda mais a presença da estrutura da sílica, contribuindo para uma compreensão abrangente da composição e estrutura do material e confirmando as bandas típicas para a sílica (BELL et al., 1970; LIU et al., 2022).

Na Figura 5.19b, os espectros de FT-IR para o carbono puro da casca de arroz (RHC) e suas variantes — incluindo a amostra misturada com enxofre (após moagem suave por 48 h antes da infiltração), pós-infiltração a 165 °C e após a remoção do enxofre superficial — são apresentados. Esses espectros exibem variações mínimas entre os diferentes estágios de tratamento, o que é consistente com o fato de que o enxofre elementar não apresenta assinaturas FT-IR discerníveis (LARKIN, 2017). A identificação da banda E (na região de 1250-1600 cm^{-1}) nesses espectros é atribuída à natureza carbonácea do RHC, manifestando-se em uma região espectral caracterizada por vibrações de estiramento $\nu_{\text{(C=C)}}$ indicativas de anéis aromáticos, que sugerem a presença de estruturas grafiticas ou poliaromáticas embutidas na matriz de carbono (SOCRATES, 2001). Além disso, são visíveis bandas associadas à presença de sílica residual (C e D), já que o RHC possui aproximadamente 50% de sílica em sua composição. As bandas características da sílica aparecem no espectro, mas com menor intensidade em comparação com a amostra de SBA-15.

Nas Figuras 5.19c e 5.19d, os espectros de FT-IR do CMK-3 após infiltração de enxofre e subsequente remoção do enxofre superficial são apresentados. Considerando a linha de base do espectro, não são observados sinais expressivos de sílica, indicando uma remoção efetiva durante o processo de síntese e tratamento químico para o CMK-3 (o que é corroborado pelas outras técnicas de caracterização). As variações espectrais entre as amostras são mínimas, reforçando que o enxofre elementar não contribui significativamente para novas bandas no espectro de FT-IR. Em resumo, a análise por FT-IR fornece informações valiosas sobre a presença de sílica nas amostras. As observações feitas nos espectros das diferentes amostras corroboram os resultados obtidos pelas demais técnicas de caracterização, como o TGA e XRD (amostras com sílica).

Em conclusão, os estudos de infiltração das matrizes carbonáceas aliados às técnicas de caracterizações de materiais evidenciaram que duas temperaturas foram particularmente significativas para a incorporação eficiente de enxofre: 155 °C e 165 °C. A temperatura de 155 °C mostrou-se ideal para matrizes com baixo teor de sílica, como o CMK-3, onde a maior pureza do carbono facilitou a infiltração profunda do enxofre. Já a temperatura de 165 °C foi mais eficaz para matrizes com alto teor de sílica, como o CMK-3_SiO₂ e o

carbono derivado da casca de arroz (RHC), onde temperaturas mais elevadas foram necessárias para superar as barreiras físico-químicas impostas pela sílica residual e promover uma infiltração mais significativa.

5.5 Caracterizações Eletroquímicas

Com a otimização das condições de infiltração, inicia-se a discussão das caracterizações eletroquímicas, visando avaliar o desempenho das amostras em LSBs e o entendimento dos processos envolvidos, que serão discutidas nesta seção.

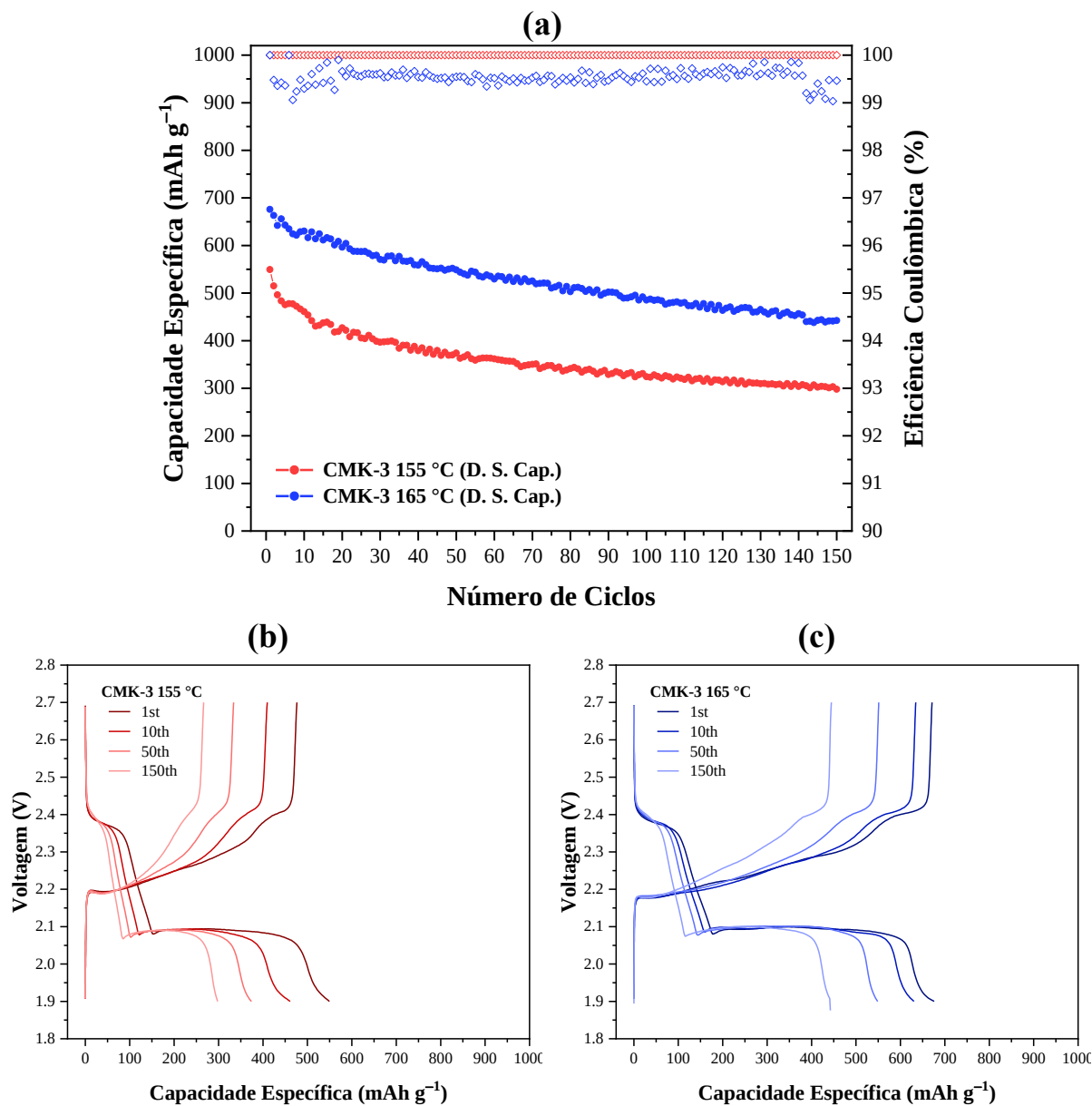
5.5.1 Temperatura de Infiltração de Enxofre

É importante destacar que todas as avaliações galvanostáticas apresentadas nesta seção foram conduzidas após a otimização da síntese do CMK-3. Isso significa que todos os resultados reportados de desempenho se referem ao CMK-3 otimizado, ou seja, com baixo teor de sílica residual. Testes preliminares com poucos ciclos, não reportados aqui, mostraram que o rendimento do CMK-3 com alto teor de sílica (CMK-3_SiO₂) era inferior. Por essa razão, para dar continuidade aos estudos e comparar materiais de gerações distintas, apenas o CMK-3 otimizado (com baixo teor de sílica) foi utilizado nos testes subsequentes. Esse menor desempenho de capacidade específica para o CMK-3_SiO₂ era esperado, uma vez que, levando em conta sua menor área específica, a capacidade teórica máxima de enxofre que o material poderia suportar era esperada que fosse menor, o que normalmente se traduz em desempenho eletroquímico reduzido (JI et al., 2009).

Sendo assim, os estudos de otimização dos demais fatores foram continuados com as amostras CMK-3 e RHC. Entretanto, antes de discutir as amostras em si, é importante apontar uma observação. Os estudos de eliminação pós-infiltração foram conduzidos para elucidar a dinâmica da infiltração de enxofre e o impacto do teor de sílica nas temperaturas e comportamentos de infiltração em materiais de primeira e segunda geração. Em praticamente todas as amostras, com exceção do CMK-3 puro, os teores de enxofre após o processo de eliminação superficial de enxofre foram consideravelmente baixos, o que representa desafios para aplicações em baterias onde o enxofre atua como material ativo; baixas concentrações do material ativo nos eletrodos podem prejudicar o desempenho eletroquímico. Sendo assim, para todas as aplicações eletroquímicas dos materiais RHC e CMK-3 em LSBs só foi realizado o processo de infiltração (sem eliminação), de forma a garantir que não houvesse perda de material ativo.

A Figura 5.20 apresenta os resultados da ciclagem galvanostática (GCPL) para as amostras de CMK-3 infiltradas a 155 °C e 165 °C, com o objetivo de determinar a melhor temperatura de infiltração para os ensaios subsequentes. Inicialmente, esperava-se que uma maior infiltração de enxofre, obtida a 155 °C, resultasse em melhor desempenho eletroquímico devido ao maior confinamento do enxofre nos poros da matriz carbonácea. No entanto, observa-se na Figura 5.20 que o desempenho eletroquímico foi superior para as amostras de CMK-3

infiltradas a 165 °C, apesar do confinamento do enxofre ter sido menor nessa temperatura. Essa observação indica que, embora o confinamento efetivo do enxofre seja importante para minimizar o efeito *shuttle*, não é o único fator determinante para o desempenho da bateria.



Eletrólito: DOL:DME (razão de volume 1:1) contendo 1M LiTFSI e 0,4M LiNO₃.

Volume do eletrólito: 50 µL (20 µL na superfície do eletrodo, 30 µL na superfície do separador).

Separador: fibra de vidro Whatman.

Taxa C: C/10.

FIGURA 5.20. Desempenho galvanostático de (a) amostras de CMK-3 pós-infiltração a 155 °C e 165 °C, mostrando perfis de tensão vs. capacidade específica para as amostras infiltradas a (b) 155 °C e a (c) 165 °C (Do autor).

A infiltração a 155 °C, apesar de resultar em melhor confinamento do enxofre nos poros do CMK-3, pode levar a uma menor acessibilidade iônica e eletrônica do enxofre. O enxofre confinado profundamente nos poros pode não estar suficientemente disponível para reagir eficientemente durante os processos

de carga e descarga, limitando a capacidade específica e a eficiência energética da bateria.

Por outro lado, a infiltração a 165 °C parece favorecer uma distribuição mais adequada do enxofre na matriz carbonácea, equilibrando o confinamento necessário para reduzir o efeito *shuttle* com a acessibilidade necessária para as reações eletroquímicas. Temperaturas mais altas podem promover uma melhor difusão do enxofre, permitindo que ele se distribua não apenas nos poros mais profundos, mas também em regiões onde o contato com o eletrólito é mais efetivo (ainda que mais superficialmente).

O desempenho eletroquímico otimizado observado a 165 °C sugere que um equilíbrio entre o confinamento do enxofre e sua acessibilidade é crucial. Enquanto o confinamento excessivo pode limitar a reatividade do enxofre, uma distribuição adequada alcançada a temperaturas mais altas permite que o enxofre participe efetivamente das reações redox, aumentando a capacidade específica e melhorando a estabilidade ciclável da bateria.

Para o carbono derivado da casca de arroz (RHC) e para o CMK-3 com alto teor de sílica (CMK-3_SiO₂), que apresentam dificuldades na infiltração profunda do enxofre, temperaturas de infiltração mais altas também foram consideradas ideais, mas por motivos diversos. Elas foram necessárias para efetivamente melhorar a infiltração, que era consideravelmente baixa, e consequentemente o desempenho eletroquímico. No caso do CMK-3 puro e altamente poroso, mesmo que o confinamento seja melhor a 155 °C, o desempenho eletroquímico superior a 165 °C indica que a acessibilidade do enxofre é um fator mais determinante para o desempenho geral em termos de capacidade específica, do material mais puro e com poros ordenados.

Considerando esses resultados, a temperatura de 165 °C foi escolhida como a temperatura ótima de infiltração para as matrizes de CMK-3, pois proporciona um desempenho eletroquímico superior, mesmo que o confinamento do enxofre seja menor do que a 155 °C. E a mesma temperatura foi escolhida para a amostra de RHC para garantir melhores infiltrações, que é dificultada em matrizes com sílica e menor porosidade.

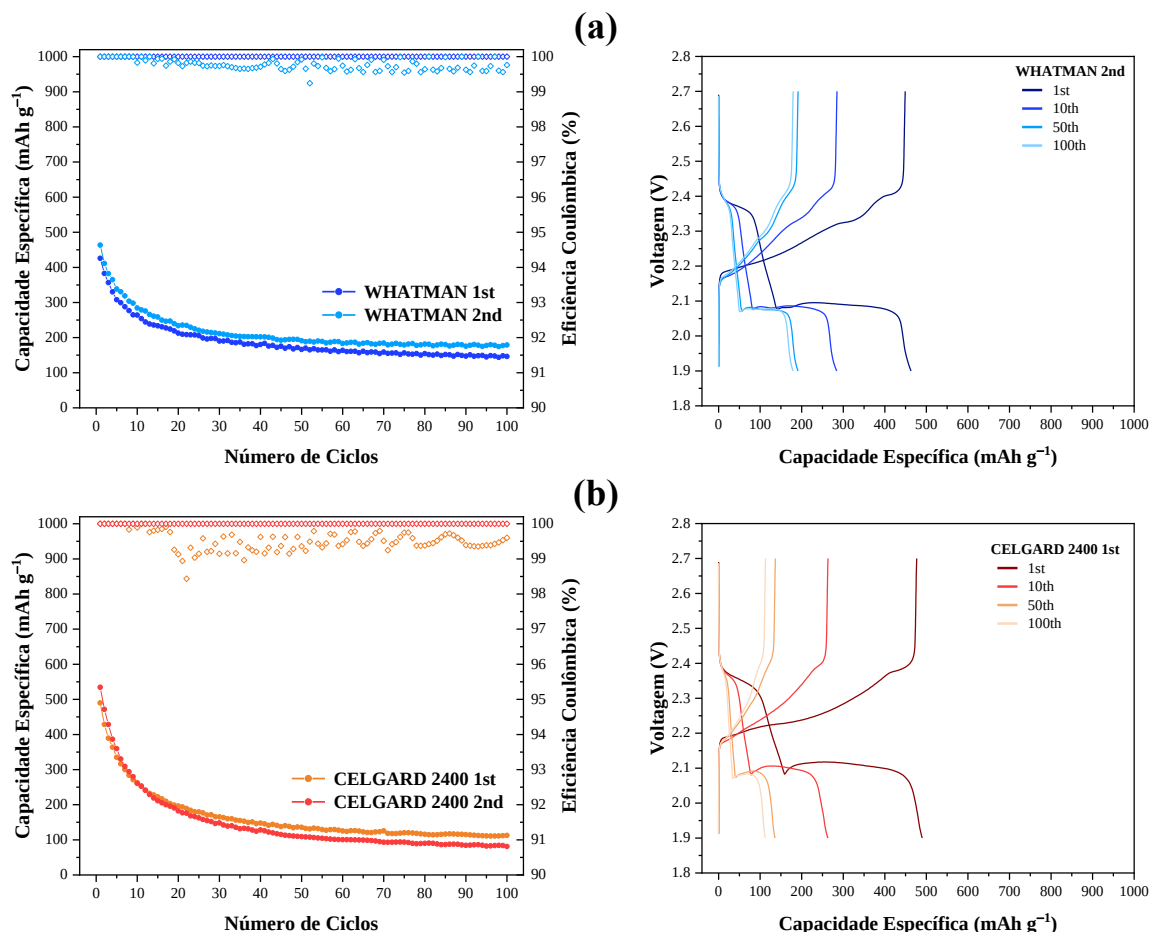
Dessa forma, todos os ensaios subsequentes foram conduzidos com a infiltração de enxofre a 165 °C, visando maximizar a eficiência e a capacidade específica das baterias desenvolvidas. A otimização desses fatores (separadores, volume de eletrólito e distribuição de eletrólito) será discutida nas próximas seções, mas a escolha da temperatura de 165 °C se mostrou fundamental para aprimorar o desempenho eletroquímico das amostras descritas nesta tese.

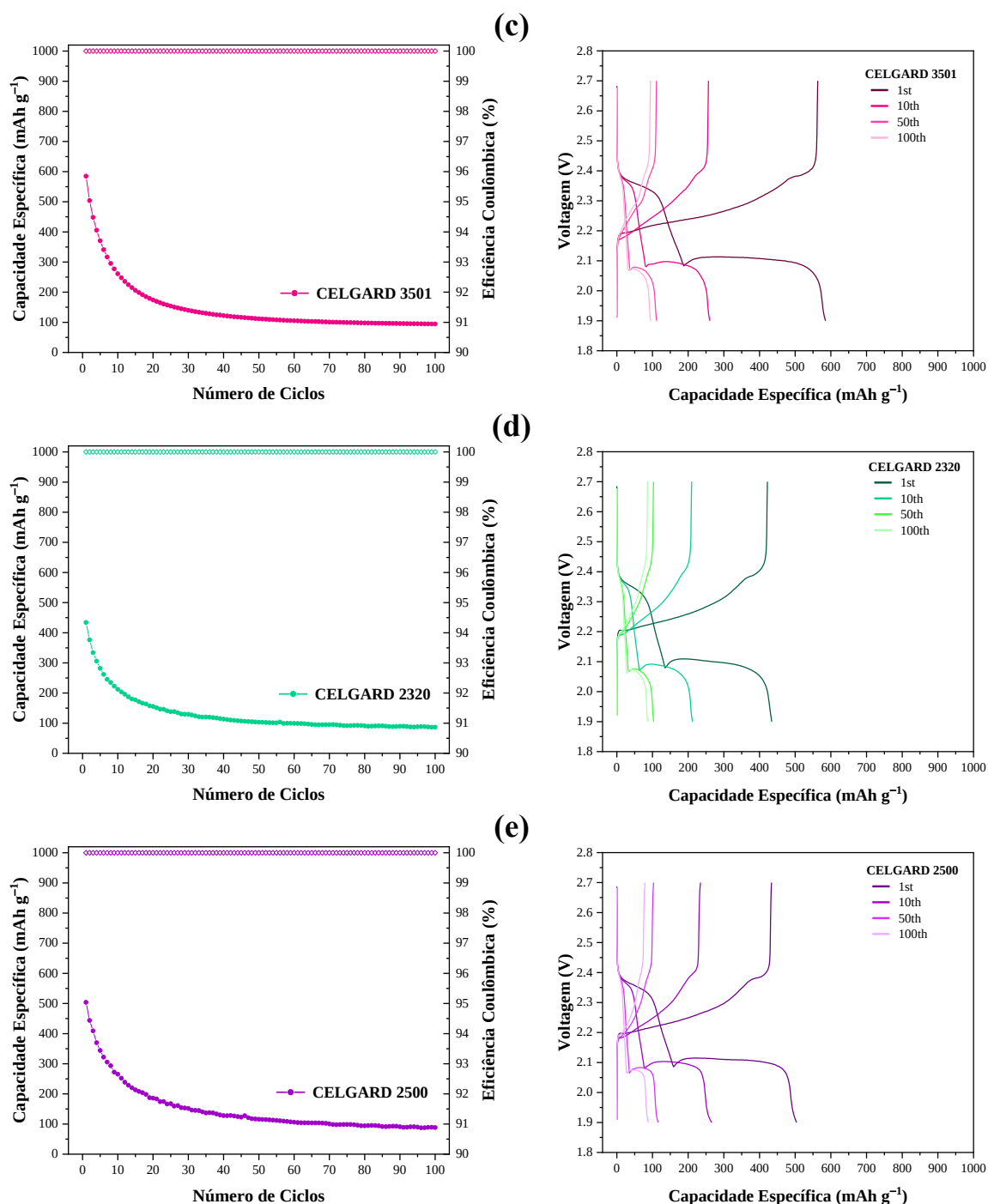
5.5.2 Separadores: Celgard® 2400 e Whatman GF

Testes iniciais foram conduzidos em amostras de CMK-3 com o objetivo de determinar o separador mais adequado para carbonos mesoporosos em LSBs. Dado que o CMK-3 é um carbono de referência, esses estudos fornecem perspectivas importantes sobre o sistema ideal entre vários separadores em uma matriz de carbono de segunda geração. Para esse fim, foram avaliados os

seguintes separadores: Celgard® 2320, Celgard® 2400, Celgard® 2500, Celgard® 3501 e fibra de vidro Whatman. Estes separadores são baseados, respectivamente, em polipropileno microporoso, polipropileno microporoso, polipropileno microporoso, uma estrutura composta de polipropileno/polietileno e fibra de vidro. Os materiais de polipropileno microporoso variam fatores como espessura, porosidade e resistência térmica, ajustando-se a diferentes requisitos de desempenho e segurança para aplicações em baterias.

Os separadores que obtiveram o melhor desempenho, Whatman e Celgard® 2400, foram testados novamente de forma a se obter resultados confiáveis em duplicata para os melhores separadores. Os resultados para os separadores Celgard® 2320, Celgard® 2500 e Celgard® 3501, bem como duplicatas para Celgard® 2400 e Whatman, são apresentados na Figura 5.21 (coluna da esquerda), juntamente com os gráficos de voltagem versus capacidade específica correspondentes (coluna da direita). Para as duplicatas, apenas o melhor desempenho é reportado na coluna da direita.





Eletrólito: DOL:DME (razão de volume 1:1) contendo 1M LiTFSI e 0,4M LiNO₃

Volume do eletrólito: 150 μ L (na superfície do separador).

Taxa C: C/10.

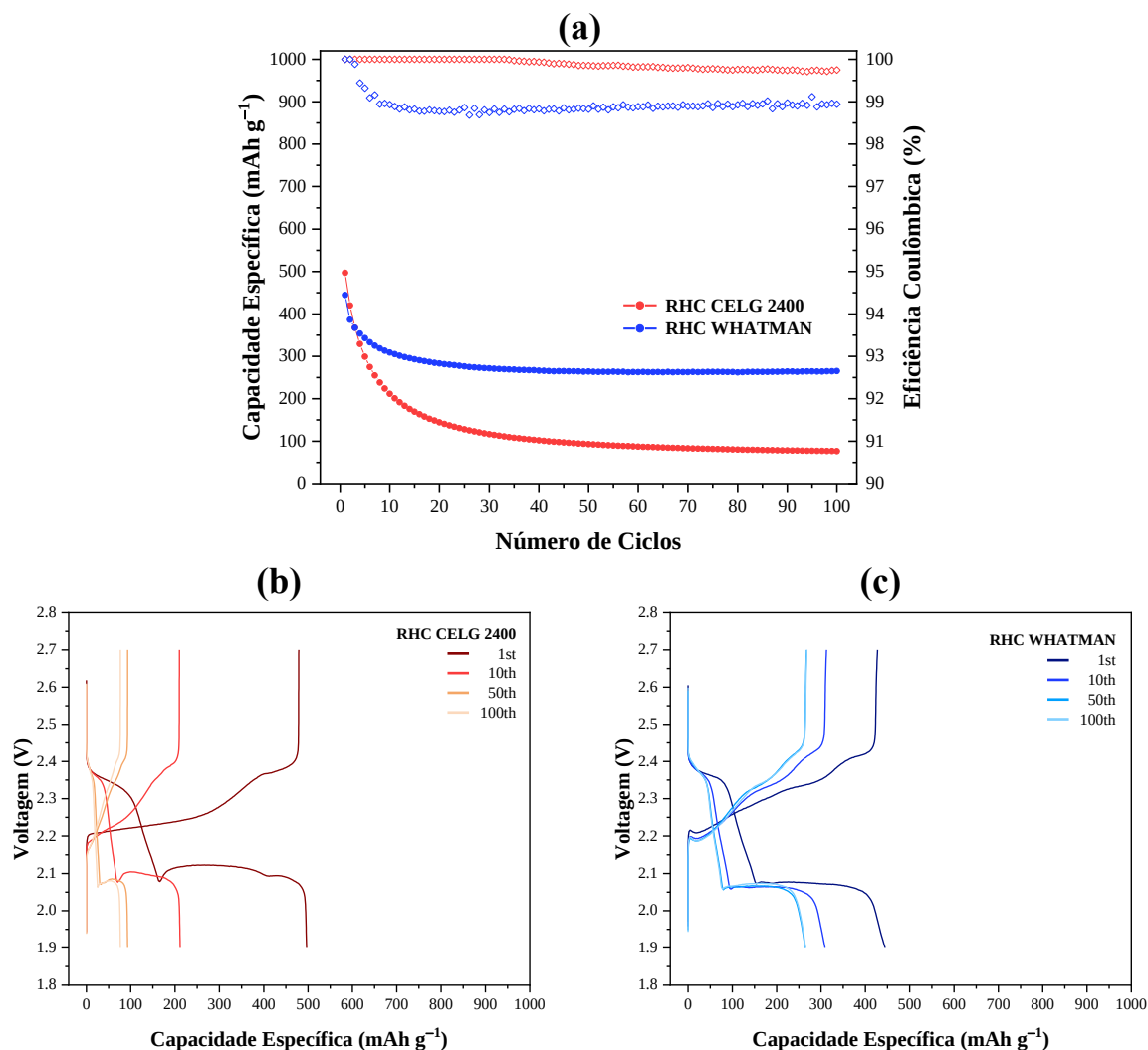
FIGURA 5.21 – Desempenho galvanostático de amostras de CMK-3 pós-infiltração a 165 °C, utilizando vários separadores: (a) fibra de vidro Whatman; (b) Celgard 2400; (c) Celgard 3501; (d) Celgard 2320; e (e) Celgard 2500. A figura também inclui gráficos que mostram o comportamento da voltagem pela capacidade específica para cada separador (coluna da direita) (Do autor).

A análise da Figura 5.21 revelou uma tendência consistente em todos os separadores utilizados com as amostras de CMK-3 pós-infiltração a 165 °C: a capacidade específica inicial era alta, mas diminuía drasticamente nos ciclos subsequentes. Essa observação sugere que a quantidade de eletrólito ou sua

distribuição pode não ter sido adequada, possivelmente devido ao excesso de eletrólito. Esse fator também foi otimizado e será discutido nas próximas seções.

Vê-se pela Figura 5.21 que, enquanto os separadores do tipo Celgard demonstraram níveis de desempenho semelhantes entre si, o separador de fibra de vidro Whatman destacou-se por seu desempenho superior, caracterizado por um declínio mais lento na capacidade específica e maior estabilidade ciclável, além de maior capacidade específica.

Uma análise semelhante, utilizando 150 μL de eletrólito, foi conduzida para o RHC e é apresentada na Figura 5.22. Esta análise revelou uma tendência consistente com a observada no CMK-3: o separador Whatman superou o Celgard 2400. Os resultados em ambas as gerações de carbono foram consistentes. Nota-se, conforme ilustrado na Figura 5.22, que a vantagem de desempenho do separador Whatman foi ainda mais pronunciada para o RHC.



Eletrólito: DOL:DME (razão de volume 1:1) contendo 1M LiTFSI e 0,4M LiNO_3 .

Volume do eletrólito: 150 μL (na superfície do separador).

Taxa C: C/10.

FIGURA 5.22 – Avaliação galvanostática de (a) amostras de RHC pós-infiltração a 165 $^{\circ}\text{C}$, comparando o desempenho com dois separadores distintos. Os perfis de tensão por capacidade específica para os separadores (b) Celgard 2400 e (c) Whatman também são apresentados (Do autor).

Os resultados apresentados nas Figuras 5.21 e 5.22 indicam que o separador de fibra de vidro Whatman proporciona um desempenho eletroquímico superior em comparação com os separadores Celgard, tanto para o CMK-3 quanto para o RHC. Observou-se que as células montadas com o separador Whatman tiveram uma capacidade específica mais elevada e um declínio mais lento ao longo dos ciclos, sugerindo uma melhor estabilidade ciclável.

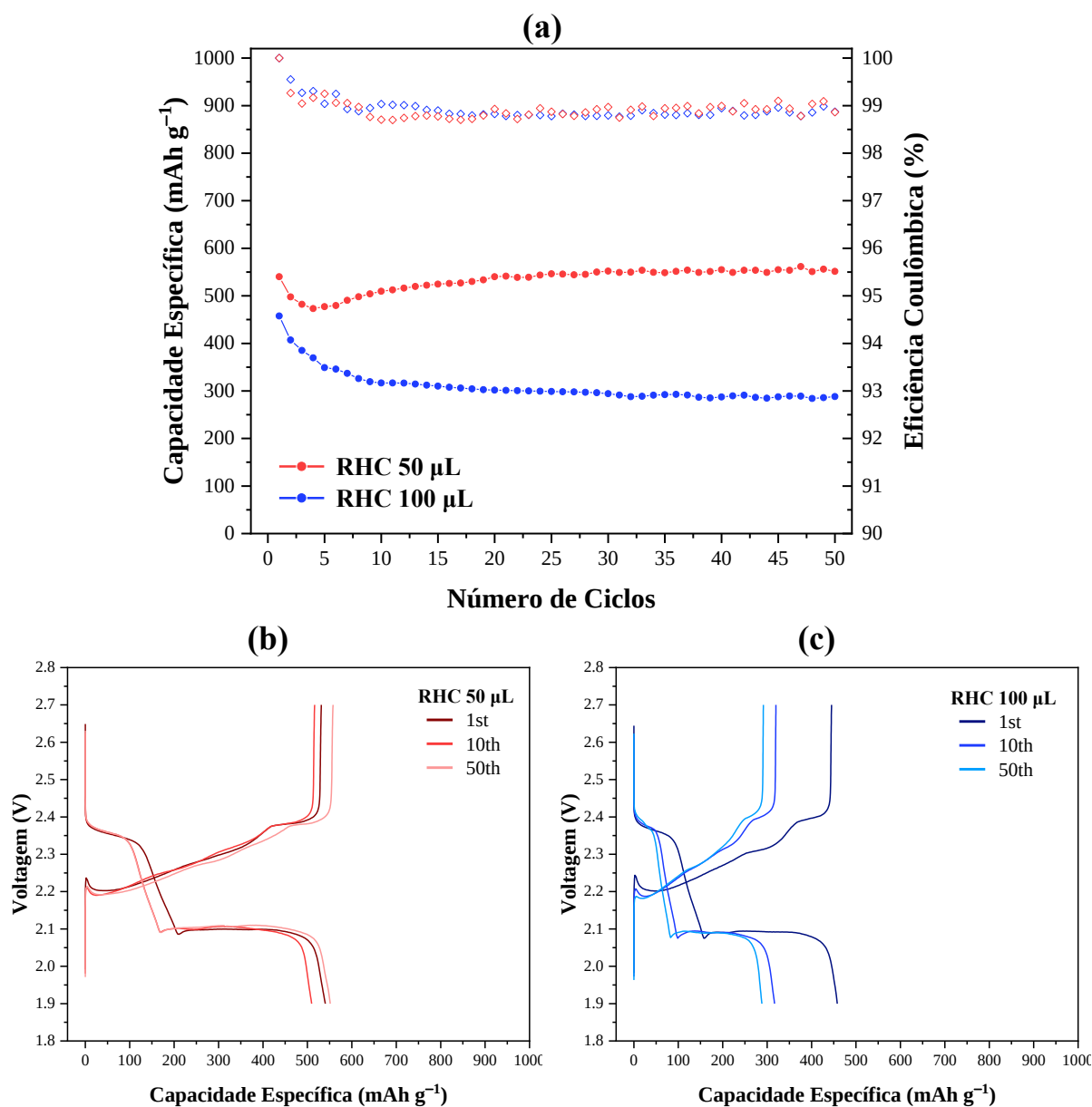
A superioridade do separador Whatman (fibra de vidro) pode ser atribuída à sua maior espessura e porosidade, que auxiliam na retenção do eletrólito e na mitigação do efeito *shuttle* causado pela migração de polissulfetos solúveis (HUANG et al., 2015; ZHU et al., 2016). Além disso, a estrutura fibrosa e porosa do separador Whatman proporciona caminhos iônicos mais eficientes, que pode favorecer as reações eletroquímicas e a condutividade iônica.

Em contraste, os separadores Celgard, apesar de amplamente utilizados em baterias de íon-lítio, podem não oferecer a mesma capacidade de retenção de polissulfetos ou a mesma compatibilidade com os materiais ativos utilizados nas LSBs. Os separadores Celgard são tipicamente mais finos e menos porosos, o que pode limitar a absorção do eletrólito e a supressão efetiva dos polissulfetos.

A análise comparativa entre os diferentes separadores evidenciou que o separador de fibra de vidro Whatman é a opção mais adequada para aplicações com matrizes de carbono como o CMK-3 e o RHC em LSBs. Sua capacidade de melhorar a capacidade específica e a estabilidade ciclável das células o tornou a escolha preferencial para os experimentos subsequentes. Estes resultados destacam a importância não apenas da otimização dos materiais ativos e do eletrólito, mas também dos demais componentes das LSBs.

5.5.3 Eletrólito: Volume e Distribuição

Após a avaliação dos separadores, foi realizada uma investigação adicional focada na otimização do volume de eletrólito utilizado nas LSBs. Inicialmente, esse estudo foi conduzido com o carbono de primeira geração, RHC, com o objetivo de refinar o volume de eletrólito para melhorar o desempenho eletroquímico. Nessa fase, foram explorados volumes de eletrólito de 50 e 100 μL aplicados diretamente sobre o separador, complementando os dados previamente relatados para 150 μL na amostra RHC (Figura 5.22). Esses testes foram importantes para demonstrar que os volumes de eletrólito utilizados anteriormente eram superiores ao ideal para os objetivos propostos neste trabalho. As descobertas deste estudo de otimização são apresentadas na Figura 5.23.



Eletrólito: DOL:DME (razão de volume 1:1) contendo 1M LiTFSI e 0,4M LiNO₃.

Volume de eletrólito: 100 e 50 µL (na superfície do separador).

Separador: fibra de vidro Whatman.

Taxa C: C/10.

FIGURA 5.23 – Comparação do desempenho galvanostático de (a) amostras de RHC pós-infiltração a 165°C, avaliando diferentes volumes de eletrólito. Estão incluídos os perfis de voltagem vs. capacidade específica para os volumes de eletrólito estudados de (a) 50 µL e (b) 100 µL (Do autor).

A análise da Figura 5.23 demonstrou que o volume de eletrólito de 50 µL exibiu um perfil distinto em comparação aos volumes de 100 µL e 150 µL. Especificamente, para este volume reduzido, o perfil de capacidade específica foi significativamente mais estável e com capacidades específicas mais altas, resultados não observados com os volumes maiores. Esse comportamento sugere que a redução do volume de eletrólito contribui para uma melhor eficiência da bateria, possivelmente devido a um equilíbrio mais favorável entre o eletrólito e

o material ativo, o que pode minimizar a formação de produtos indesejados e melhorar a cinética das reações eletroquímicas.

Durante este período, diversos estudos foram conduzidos utilizando células do tipo EL-cell[®], devido a problemas operacionais temporários com a prensa das *coin cells*. Esses estudos mostraram declínios rápidos na capacidade específica em alguns ciclos e, por não apresentarem resultados consistentes, não serão detalhados aqui. No entanto, esses resultados indicaram que, embora capacidades mais altas tenham sido alcançadas com volumes menores de eletrólito, ainda havia problemas recorrentes que levaram à necessidade de testar repetidamente a mesma bateria.

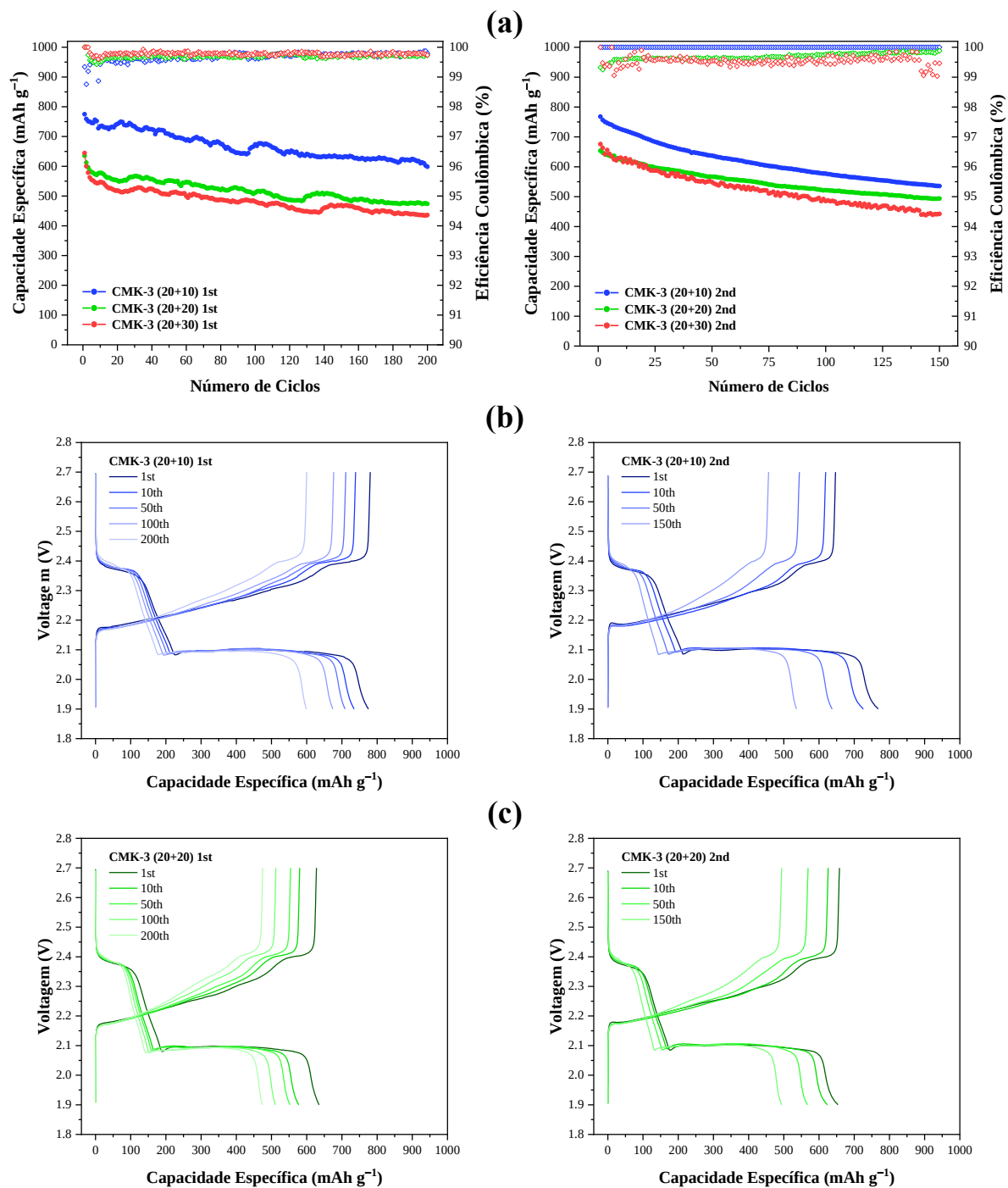
Testes subsequentes, que envolveram diferentes métodos de aplicação do eletrólito durante a montagem da célula, mostraram-se promissores e eliminaram efetivamente as inconsistências observadas anteriormente. Ao garantir que o volume de eletrólito fosse suficiente para umedecer completamente o eletrodo de 10 mm de diâmetro (utilizando 20 μL) e, em seguida, adicionar o volume remanescente sobre o separador (30 μL), os resultados tornaram-se significativamente homogêneos e reprodutíveis. Esse procedimento assegurou uma distribuição uniforme do eletrólito, melhorando o contato entre o eletrodo e o separador e facilitando o transporte iônico.

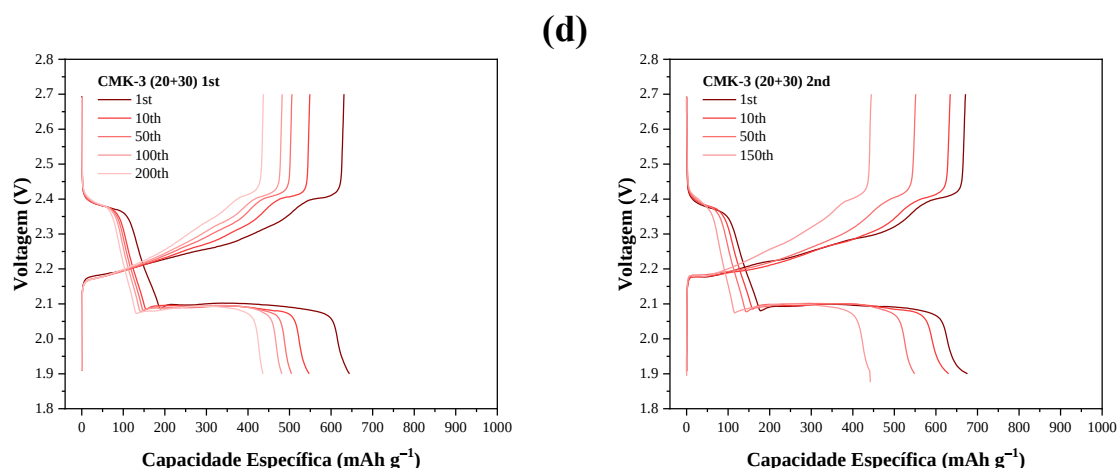
Essas observações evidenciam que não apenas a quantidade total de eletrólito, mas também sua distribuição adequada dentro da célula, são cruciais para o desempenho das LSBs. Após esses testes, estabeleceu-se que o volume de eletrólito ideal para estudos comparativos com o RHC era de 50 μL , distribuídos conforme descrito (20+30). Embora avaliações adicionais com diferentes (e ainda mais reduzidos) volumes de eletrólito tenham sido realizadas para o carbono de segunda geração, CMK-3, células de teste com menos de 50 μL de eletrólito para o RHC enfrentaram consistentemente problemas operacionais, como altas resistências internas e baixa reprodutibilidade.

Portanto, para fins comparativos e visando garantir a confiabilidade dos resultados, o volume de eletrólito foi padronizado em 50 μL para as amostras de RHC, com 20 μL aplicados diretamente sobre o eletrodo e 30 μL sobre o separador. Essa otimização foi fundamental para melhorar o desempenho eletroquímico das baterias e estabelecer uma base consistente para a comparação entre diferentes materiais e condições experimentais entre os materiais estudados.

Em suma, a otimização do volume e da distribuição do eletrólito mostrou-se essencial para o desempenho das LSBs. Volumes excessivos de eletrólito podem levar a uma diluição acelerada das espécies ativas e a um aumento do efeito *shuttle*, enquanto volumes insuficientes podem resultar em má condutividade iônica e falhas na célula. A distribuição adequada do eletrólito assegura um contato eficiente entre o eletrodo, o separador e o eletrólito, facilitando as reações eletroquímicas e melhorando a estabilidade ciclável e a capacidade específica das LSBs.

O estudo da variação do volume de eletrólito para o CMK-3 foi conduzido em conjunto com a otimização da distribuição do eletrólito, tomando como base as observações obtidas para o RHC. Foram realizados testes com volumes de eletrólito de 30, 40 e 50 μL , mantendo a distribuição padrão: 20 μL aplicados sobre o eletrodo e o restante sobre o separador. Os resultados dessa análise são apresentados na Figura 5.24.





Eletrólito: DOL:DME (razão de volume 1:1) contendo 1M LiTFSI e 0,4M LiNO₃.

Volume do eletrólito: (20 + v) μ L (20 μ L na superfície do eletrodo, v μ L na superfície do separador).

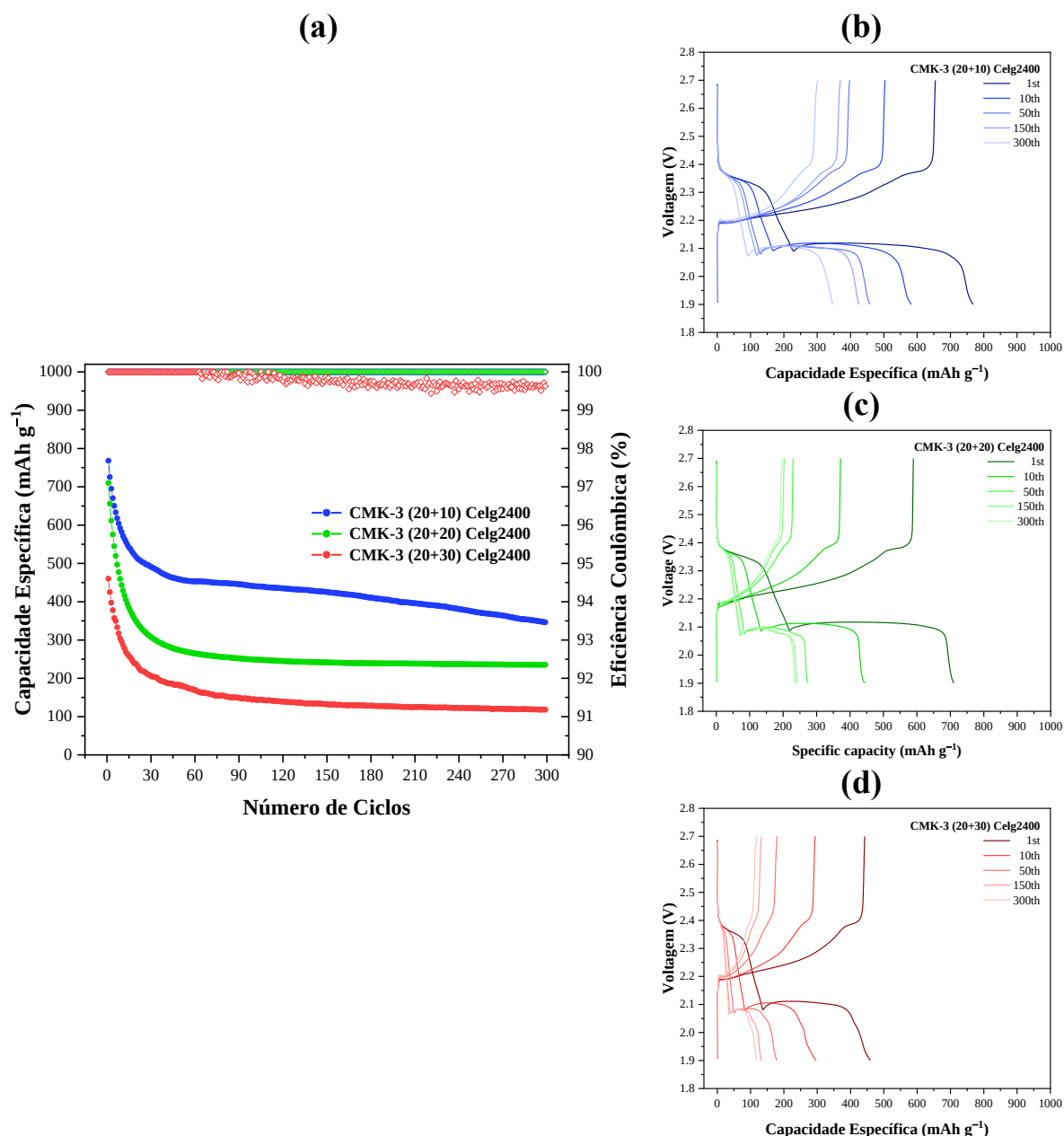
Separador: fibra de vidro Whatman.

Taxa C: C/10.

FIGURA 5.24 – (a) Avaliação da variação do volume de eletrólito (20 + v μ L) em amostras de CMK-3, com duas repetições (colunas da esquerda para a primeira duplicata e da direita para a segunda duplicata). Perfis de voltagem vs. capacidade específica são apresentados para volumes de eletrólito de (b) 20+10 μ L, (c) 20+20 μ L e (d) 20+30 μ L (Do autor).

A Figura 5.24 demonstra de forma clara a importância tanto da quantidade controlada quanto da distribuição estratégica do eletrólito na avaliação do desempenho desses materiais carbonáceos. Os estudos indicam que os resultados ótimos foram alcançados com o volume mínimo de eletrólito de (20 + 10) μ L. No entanto, esse volume mínimo apresenta uma ressalva importante: o risco de evaporação do eletrólito durante processos de montagem mais lentos, o que pode tornar a célula não operacional. Isso ressalta a necessidade de uma montagem rápida após a adição do eletrólito para garantir a funcionalidade da célula. Para o CMK-3, essa configuração específica de eletrólito demonstrou ser a mais eficaz em termos de desempenho eletroquímico.

Para corroborar as descobertas preliminares associadas ao separador Celgard 2400 e obter avaliações de desempenho mais robustas para este separador, ajustando também o volume do eletrólito, foi realizado um estudo paralelo empregando a abordagem de variação do volume e distribuição do eletrólito (20 + v) μ L. Esta análise, conduzida sob as mesmas condições experimentais apresentadas na Figura 5.24, focou no Celgard 2400 em conjunto com o CMK-3 (infiltrado a 165 °C). Os resultados desta avaliação são mostrados na Figura 5.25.



Eletrólito: DOL:DME (razão de volume 1:1) contendo 1M LiTFSI e 0,4M LiNO₃.

Volume do eletrólito: (20 + v) μ L (20 μ L na superfície do eletrodo, v μ L na superfície do separador).

Separador: Celgard 2400.

Taxa C: C/10.

FIGURA 5.25 – Análise de (a) variações de volume de eletrólito (20 + v) μ L em CMK-3 usando Celgard 2400, exibindo voltagem vs. capacidade específica para configurações de (b) 20+10 μ L, (c) 20+20 μ L e (d) 20+30 μ L (Do autor).

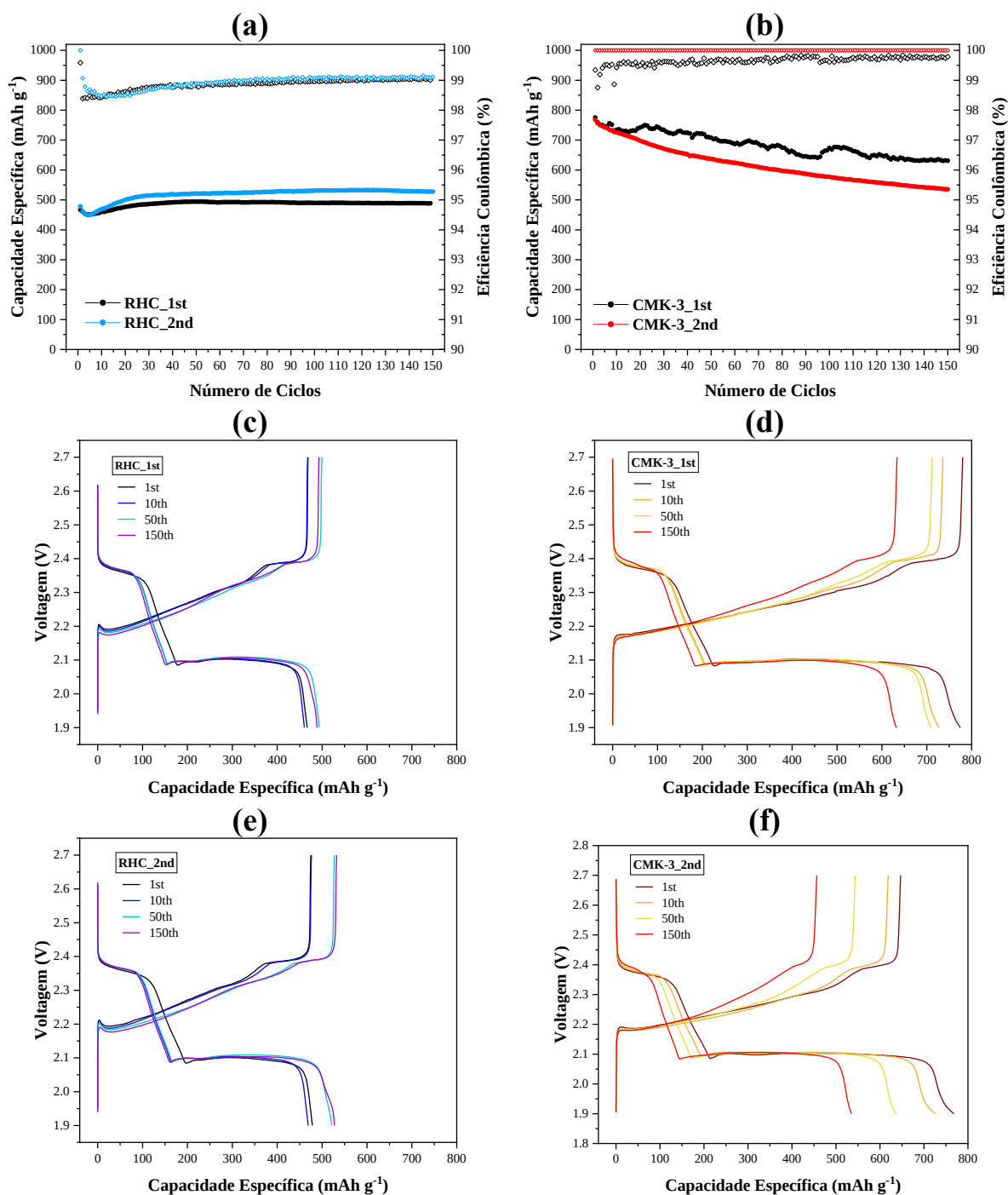
A Figura 5.25 demonstra que o volume de eletrólito de (20 + 10) μ L, novamente, proporcionou o melhor desempenho para o material CMK-3, agora com o uso do separador Celgard 2400. É importante ressaltar que, embora o desempenho do Celgard 2400 em volumes reduzidos de eletrólito e com boa distribuição tenha sido satisfatório, ainda apresentou menor capacidade específica em comparação com o separador Whatman.

Em resumo, os resultados obtidos nesta seção destacam a importância crucial tanto da quantidade de eletrólito quanto de sua distribuição

adequada na otimização do desempenho das LSBs. A utilização do volume mínimo de eletrólito (20 + 10) μL mostrou-se estratégica para o CMK-3, possivelmente devido ao melhor equilíbrio entre a quantidade de eletrólito e a interação eficiente com o material ativo. Volumes menores de eletrólito podem reduzir a dissolução excessiva de polissulfetos no eletrólito, mitigando o efeito *shuttle* e melhorando a eficiência coulômbica (MANTHIRAM et al., 2013). Esses achados destacam, novamente, a importância de considerar cuidadosamente todos os componentes da célula, incluindo o separador e o eletrólito, para o desenvolvimento de LSBs de desempenho aprimorado.

5.5.4 Desempenho em Condições Otimizadas

Os desempenhos das amostras de carbono derivado da casca de arroz (RHC) e carbono mesoporoso (CMK-3), após a otimização das condições ideais para as montagens das *coin cells*, são apresentados na Figura 5.26. Para o CMK-3, a configuração ótima envolveu um volume de eletrólito de (20 + 10) μL , enquanto para o RHC, devido a desafios experimentais previamente discutidos, foi necessário utilizar um volume maior de eletrólito de (20 + 30) μL . Esses resultados foram obtidos sob condições experimentais consistentes, empregando a mesma montagem de célula, a mesma composição de eletrólito e o separador de fibra de vidro Whatman.



Eletrólito: DOL:DME (razão de volume 1:1) contendo 1M LiTFSI e 0,4M LiNO₃.

Volume de eletrólito: (20 + 10) µL para CMK-3 e (20+30) µL para RHC.

Separador: Whatman.

Taxa C: C/10.

FIGURA 5.26 – Desempenhos galvanostáticos pós otimização para as amostras (a) RHC e (b) CMK-3. O gráfico de voltagem por capacidade específica é mostrado para (c) RHC (primeira duplicata) e (e) RHC (segunda duplicata), bem como para (d) CMK-3 (primeira duplicata) e (f) CMK-3 (segunda duplicata) (Do autor).

Os resultados apresentados na Figura 5.26 demonstram que, após a otimização das condições experimentais, ambas as amostras exibiram desempenho eletroquímico aprimorado. No caso do CMK-3, a utilização de um volume de eletrólito menor favoreceu a eficiência das reações eletroquímicas,

possivelmente devido a um melhor equilíbrio entre a quantidade de eletrólito e a interação com o material ativo, reduzindo o efeito *shuttle* e melhorando a capacidade específica (MANTHIRAM et al., 2013). Para o RHC, embora tenha sido necessário um volume maior de eletrólito para garantir o funcionamento adequado das *coin cells*, o desempenho eletroquímico também foi satisfatório, com capacidades específicas estáveis ao longo dos ciclos.

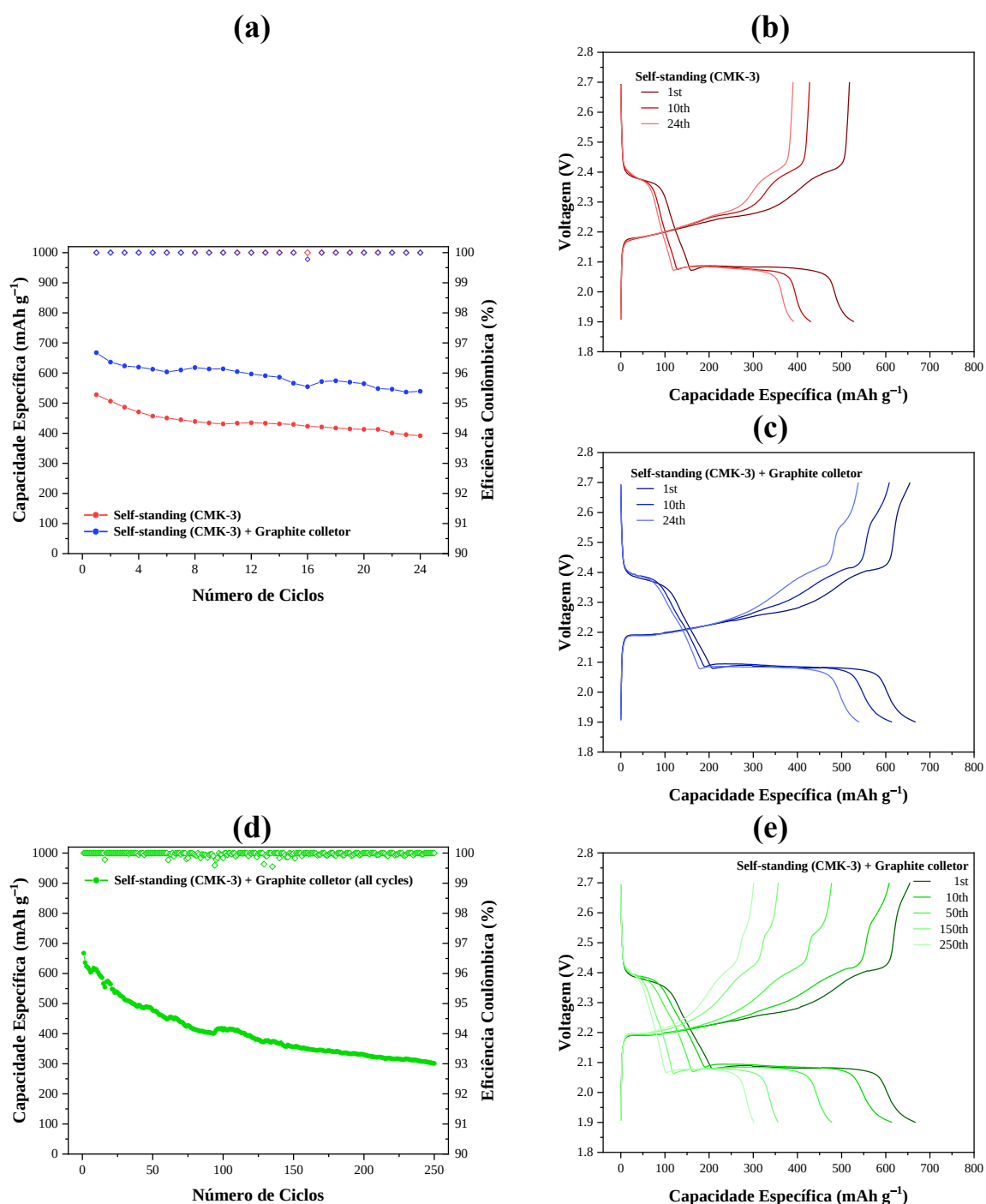
Comparativamente, é importante ressaltar que o rendimento da amostra de CMK-3 ficou dentro do esperado para o material puro. Na faixa apresentada, após 150 ciclos, a capacidade média de descarga variou de $(771,4 \pm 4,9)$ mAh/g a $(583,3 \pm 67,6)$ mAh/g, com uma retenção de capacidade de $(75,6 \pm 8,3)\%$ ao longo dos 150 ciclos a uma taxa de C/10. Em um estudo de Qiyang Li et al., também com CMK-3/S a C/10, foi reportada uma retenção de 71% após 200 ciclos, indicando o CMK-3 como um material de alto desempenho para LSBs (LI et al., 2015a).

O que é particularmente interessante sobre o desempenho da casca de arroz aqui reportada é que, embora não haja estudos extensivos focados em LSBs com este material, a literatura sugere que, em geral, se usem os materiais derivados de casca de arroz com tratamentos específicos visando a liberação dos poros da estrutura, ao invés da aplicação direta da casca pirolisada. Esses tratamentos incluem lavagens e ativações com HF (Li et al., 2017) ou combinações de HF/K₂CO₃ (Mai et al., 2019), entre outros como KOH e HCl, para remover a sílica da matriz antes de aplicá-la nas LSBs e obter um material ativado. Os autores que utilizaram esses métodos reportaram altas capacidades iniciais, como 1080 mAh/g (indo a 312 mAh/g após 50 ciclos a 0,2C) (MAI et al., 2019) e 1362,4 mAh/g (indo a 417,9 mAh/g após 100 ciclos a 0,2C) (LI et al., 2017). Apesar das capacidades iniciais elevadas, houve uma perda substancial de capacidade em poucos ciclos.

Neste trabalho de tese, após uma otimização cuidadosa, é reportado um material que mantém alta estabilidade, o que provavelmente se deve à presença de sílica, atuando como estabilizador do efeito *shuttle*. Embora não forneça altas capacidades no início, ela foi mantida em torno de 500 mAh/g por 150 ciclos a uma taxa C/10. Como o material não passou por tratamentos adicionais, trata-se de uma solução eficaz e de baixo custo comparativo, evidenciando o potencial da casca de arroz como uma alternativa sustentável e eficiente para uso em LSBs.

Após a otimização, foram realizados testes adicionais com a composição de CMK-3 em eletrodos autossustentados (*self-standing*), visando aplicações em que o eletrodo não pode ser suportado em uma folha de alumínio, como em diversas análises em modo *operando*. Os eletrodos autossustentados, que seguiram a mesma metodologia e composição discutidas anteriormente, foram fabricados aplicando-se a os componentes da mistura CMK-3/S + aditivos preparada normalmente, que seria depositada no alumínio, mas manualmente sobre vidro (utilizando fita adesiva como suporte temporário) e, em seguida, cortando os eletrodos sem a folha de alumínio. Para essas aplicações, um coletor

de corrente de grafite (papel carbono) também foi testado para avaliar se o desempenho da bateria seria consistente com e sem o coletor. Os resultados são apresentados na Figura 5.27.



Eletrólito: DOL:DME (razão de volume 1:1) contendo 1M LiTFSI e 0,4M LiNO₃.

Volume do eletrólito: (20 + 20) µL.

Separador: Whatman.

Taxa C: C/10.

FIGURA 5.27 – Desempenhos galvanostáticos de (a) amostras CMK-3 *self-standing*, juntamente com gráficos de tensão por capacidade específica (b) sem e (c) com o coletor de grafite. A figura também inclui dados de ciclos adicionais para a (d) amostra com o coletor de grafite, (e) e seu gráfico de tensão (Do autor).

Os testes com eletrodos autossustentados, apresentados na Figura 5.27, demonstram que os eletrodos, mesmo sem suporte metálico, exibiram bom desempenho de ciclagem galvanostática. A Figura 5.27a mostra que o desempenho da *coin cell* melhorou após a adição de um coletor de corrente de grafite. Essa melhoria pode ser atribuída ao aumento da condutividade elétrica proporcionado pelo coletor de grafite, que facilita o transporte de elétrons durante os processos de carga e descarga.

No entanto, é importante observar que, experimentalmente, esse coletor de grafite se torna frágil após a adição do eletrólito, exigindo manuseio cuidadoso durante a montagem da célula para evitar deslocamentos ou danos durante a vedação. Além disso, iniciar a célula com um volume de eletrólito de $(20 + 10) \mu\text{L}$ não foi viável para o eletrodo autossustentado, possivelmente devido ao contato diminuído sem o coletor de alumínio. Portanto, um volume de $(20 + 20) \mu\text{L}$ foi utilizado neste estudo, seguindo a otimização descrita anteriormente.

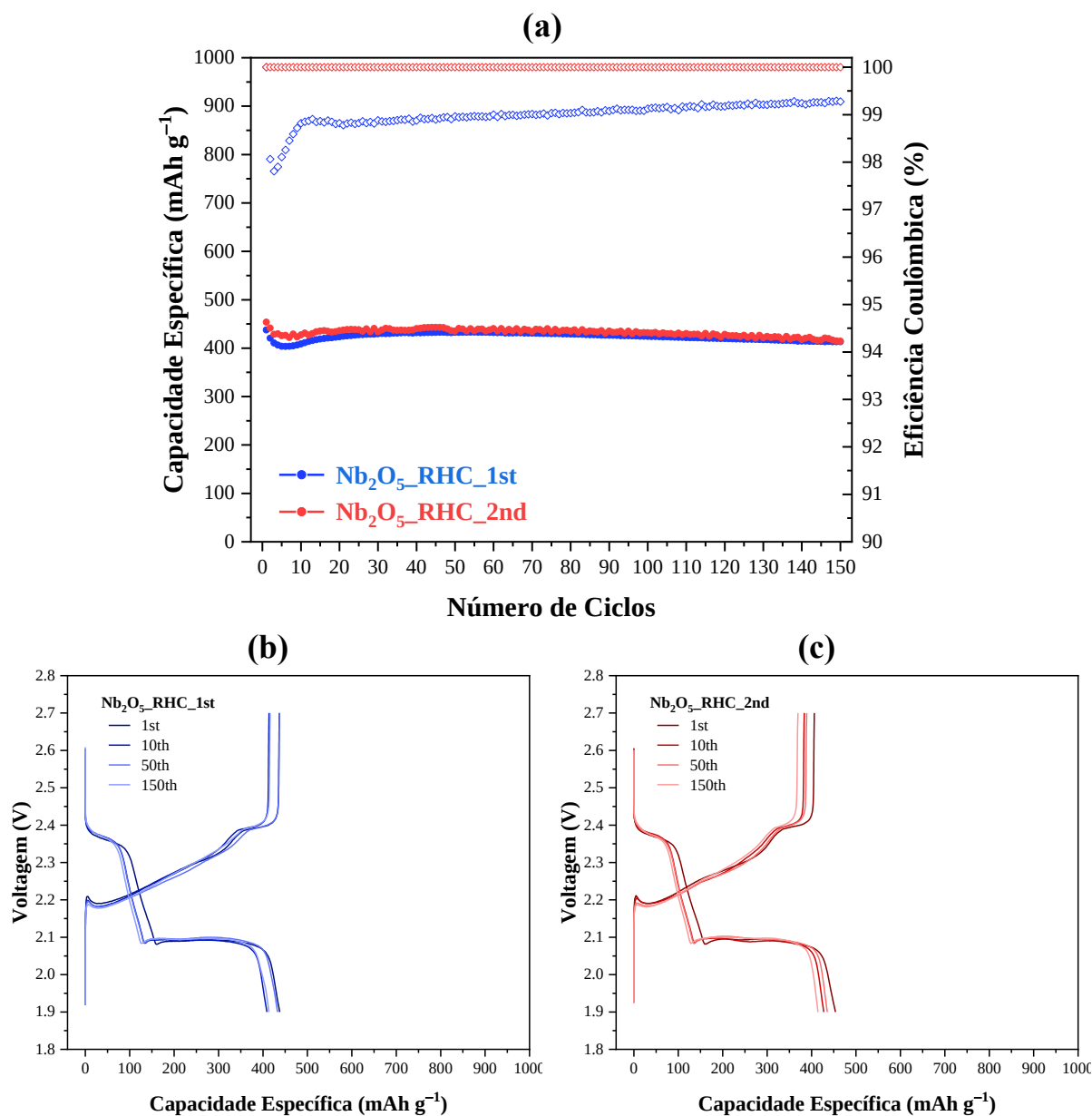
A *coin cell* de melhor desempenho entre as duas testadas (com coletor de grafite) foi submetida a uma ciclagem estendida, conforme mostrado nas Figuras 5.27d e 5.27e. Esta avaliação revela que, embora os eletrodos autossustentados inicialmente apresentem uma perda de capacidade específica maior nos primeiros ciclos (em comparação com os eletrodos suportados por alumínio), eles mantêm boa estabilidade ciclável, permanecendo funcionais após 250 ciclos. Esses resultados são significativos, pois demonstram o potencial de utilização de eletrodos autossustentados em aplicações onde o uso de coletores de corrente metálicos não é viável ou desejável, ampliando as possibilidades de design e funcionalidade em dispositivos eletroquímicos.

5.5.5 Desempenho das Nanofibras como Aditivos em LSBs

Com o objetivo de avaliar o efeito das nanofibras de Nb_2O_5 como aditivos em LSBs, foi realizada uma abordagem em que as nanofibras foram aplicadas como um revestimento (*coating*) sobre os eletrodos já preparados. A adição das nanofibras de Nb_2O_5 não visou melhorar especificamente a condutividade elétrica do eletrodo, considerando que o material é um óxido semicondutor, mas sim promover a estabilização da bateria por meio do fornecimento de sítios pontuais para o enxofre, permitindo uma atuação mais homogênea e controlada em termos de estabilidade.

Inicialmente, tentou-se incorporar as nanofibras diretamente na composição da mistura RHC/S + aditivos durante a fabricação dos eletrodos. No entanto, essa abordagem não produziu resultados favoráveis, pois as *coin cells* não operavam adequadamente, apresentando curtos-circuitos. Isso provavelmente ocorreu devido à diminuição da condutividade elétrica. Como alternativa, optou-se por revestir os eletrodos já preparados com uma camada contendo as nanofibras de Nb_2O_5 suspensas em etanol. Essa estratégia visava melhorar o desempenho e a estabilidade do eletrodo sem comprometer significativamente a condutividade elétrica, uma vez que a camada adicional poderia atuar como uma barreira

funcional, proporcionando sítios para a adsorção de polissulfetos. Os resultados dessa análise de adição das nanofibras como revestimento no eletrodo para as amostras de RHC/S são apresentados na Figura 5.28.



Eletrólito: DOL:DME (razão de volume 1:1) contendo 1M LiTFSI e 0,4M LiNO₃.

Volume do eletrólito: (20 + 30) μL.

Separador: Whatman.

Taxa C: C/10.

FIGURA 5.28 – Avaliações galvanostáticas de *coincells* RHC/S após a adição de nanofibras de (a) Nb₂O₅ como aditivos na forma de coating no topo dos eletrodos finalizados. Os dados de voltagem por capacidade específica para as amostras são mostrados nas figuras (b) e (c), respectivamente (Do autor).

A Figura 5.28 revela que a incorporação das nanofibras de Nb₂O₅ como revestimento nos eletrodos facilitou uma rápida estabilização da capacidade específica ao longo dos ciclos. Enquanto no sistema sem o aditivo a estabilidade era atingida após aproximadamente 20 a 30 ciclos, a introdução das nanofibras

permitiu que essa estabilização ocorresse após apenas 10 a 15 ciclos, mantendo-se estável durante os 150 ciclos testados. Essa melhoria na estabilidade ciclável pode ser atribuída à capacidade das nanofibras de interagir com os polissulfetos dissolvidos, atuando como sítios de adsorção e impedindo sua migração para o ânodo.

É importante notar que a capacidade específica apresentou uma leve redução após a adição das nanofibras, ficando próxima a uma média de 428 mAh/g indicando um pequeno compromisso entre a estabilidade aprimorada e a capacidade diminuída. Essa redução pode ser decorrente da menor condutividade elétrica do Nb_2O_5 em comparação com os materiais condutores presentes no eletrodo. No entanto, a análise mostrou que a diferença entre as capacidades específicas nos ciclos iniciais e finais foi mínima para o eletrodo com Nb_2O_5 , sugerindo um perfil operacional durável e consistente com baixa perda de capacidade ao longo dos ciclos. As oscilações máximas da capacidade com relação ao valor médio não ultrapassaram 12% para todos os 150 ciclos, considerando os valores máximo e mínimo de capacidade para ambas as duplicatas.

Esses resultados evidenciam a eficácia das nanofibras de Nb_2O_5 aplicadas como revestimento na promoção da estabilização precoce da capacidade específica, reduzindo o tempo necessário para que as baterias atinjam desempenho estável. Além disso, a manutenção da estabilidade ao longo de múltiplos ciclos indica o potencial desse aditivo para prolongar a vida útil das LSBs.

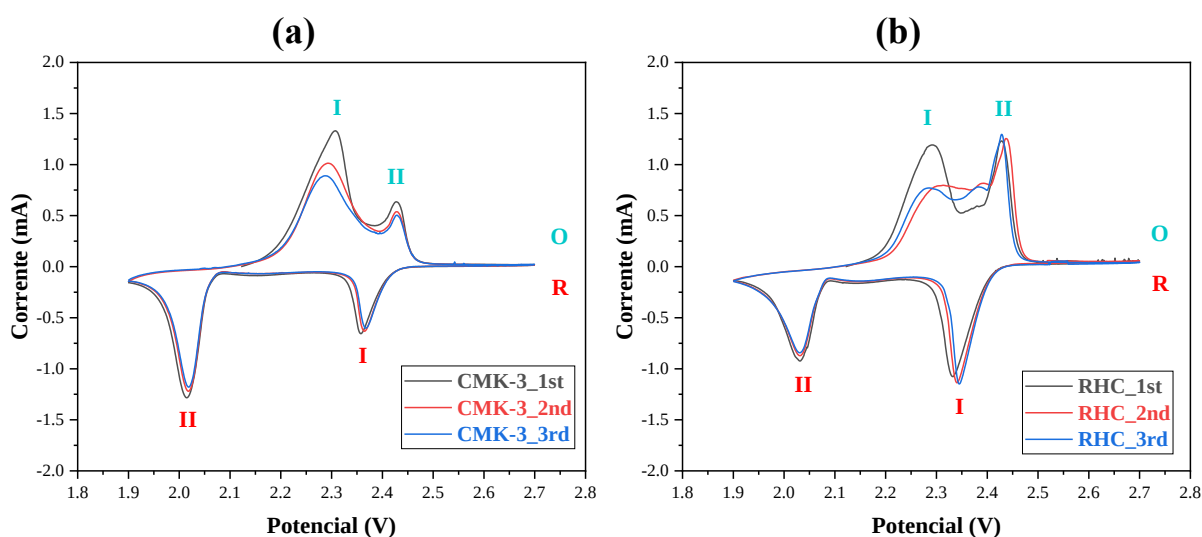
Embora o carbono derivado da casca de arroz (RHC) já apresente um perfil de estabilidade substancial, possivelmente devido à sílica residual e outras impurezas que podem contribuir para a adsorção de polissulfetos e para a expansão/contração volumétrica, a melhoria observada com a adição das nanofibras de Nb_2O_5 sugere que essa estratégia pode ser ainda mais benéfica em materiais que apresentam menor estabilidade ciclável intrínseca. Talvez adições de materiais condutores possa ser uma alternativa viável para aplicar as nanofibras em materiais diversos sem perda significativa de capacidade específica.

Em resumo, a aplicação de nanofibras de Nb_2O_5 como revestimento dos eletrodos mostrou-se uma estratégia eficaz para aumentar a estabilidade ciclável das LSBs, promovendo uma estabilização mais rápida da capacidade específica e mantendo a estabilidade ao longo de múltiplos ciclos. Embora haja um pequeno comprometimento na capacidade específica inicial, o benefício em termos de estabilidade e vida útil da bateria pode ser vantajoso para aplicações práticas.

Futuras investigações poderiam se concentrar na aplicação dessa técnica a outros materiais catódicos com menor estabilidade intrínseca, visando explorar plenamente os benefícios potenciais das nanofibras de Nb_2O_5 na melhoria do desempenho eletroquímico. Além disso, estudos adicionais podem avaliar diferentes proporções de nanofibras e explorar combinações com outros materiais condutores para otimizar o balanço entre capacidade específica e estabilidade ciclável.

5.5.6 Voltametria Cíclica: RHC e CMK-3

Por fim, foi realizada uma análise de voltametria cíclica (CV) para obter informações mais aprofundadas sobre o comportamento eletroquímico das amostras de CMK-3 e RHC. A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica poderosa que permite elucidar as características redox dos materiais, avaliar a cinética das reações e determinar a estabilidade eletroquímica dos sistemas estudados. Essa técnica possibilita a compreensão detalhada dos processos de transferência de elétrons e da reversibilidade das reações eletroquímicas, aspectos cruciais para o desenvolvimento de materiais catódicos eficientes em LSBs. Os resultados obtidos para essa análise são apresentados na Figura 5.29. Observou-se que, para ambas as amostras, surgiram quatro picos durante o primeiro ciclo, embora com formatos e intensidades diferentes entre o CMK-3 e o RHC.



Eletrólito: DOL:DME (razão de volume 1:1) contendo 1M LiTFSI e 0,4M LiNO₃.

Volume do eletrólito: (20 + 30) μ L.

Separador: Whatman.

Taxa C: C/10.

FIGURA 5.29 – Curvas de voltametria cíclica para as amostras de (a) CMK-3 e (b) RHC, mostrando os picos de oxidação e redução correspondentes às reações eletroquímicas do sistema lítio-enxofre (Do autor).

No contexto das LSBs, os picos observados na voltametria cíclica correspondem às etapas de redução e oxidação do enxofre e de seus intermediários polissulfetos. As reações eletroquímicas envolvidas podem ser descritas de acordo com o disposto na Tabela 5.5, baseada na literatura (BARCHASZ et al., 2013; HUANG et al., 2019b):

TABELA 5.5 – Reações eletroquímicas nas LSBs correlacionadas aos eventos das amostras RHC e CMK-3 (Do autor).

TIPO	PICO I	PICO II
Redução (R)	<i>Reação:</i> Enxofre sólido (S_8) → Polissulfetos solúveis de cadeia longa (Li_2S_8 , Li_2S_6)	Polissulfetos solúveis de cadeia longa → Polissulfetos sólidos de cadeia curta (Li_2S_4 , Li_2S_2) e, finalmente, sulfeto de lítio sólido (Li_2S)
	<i>Descrição:</i> Redução inicial do enxofre elementar para formar polissulfetos de cadeia longa	Corresponde à redução adicional dos polissulfetos para formar espécies de cadeia curta e Li_2S sólido
	<i>Potencial:</i> $\approx 2,4$ V	$\approx 2,0$ V
Oxidação (O)	<i>Reação:</i> Sulfeto de lítio sólido (Li_2S) → Polissulfetos sólidos de cadeia curta (Li_2S_2)	Polissulfetos sólidos de cadeia curta (Li_2S_2) → Polissulfetos de cadeia longa e enxofre sólido (S_8)
	<i>Descrição:</i> Oxidação do Li_2S sólido de volta a polissulfetos de cadeia curta	Refere-se à oxidação dos polissulfetos de cadeia curta para regenerar o enxofre elementar
	<i>Potencial:</i> $\approx 2,3$ V	$\approx 2,4$ V

Para a amostra de CMK-3, os picos de redução I e II apresentaram correntes de pico de aproximadamente -0,6 mA e -1,25 mA, respectivamente. Os picos de oxidação I e II tiveram correntes de pico de cerca de 1,25 mA e 0,6 mA, respectivamente, no primeiro ciclo. Nos ciclos subsequentes, observou-se que os picos de redução mantiveram intensidades semelhantes, indicando estabilidade na capacidade de inserção de lítio. Entretanto, os picos de oxidação sofreram uma diminuição na intensidade, especialmente o pico em 2,3 V, que reduziu de aproximadamente 1,25 mA para cerca de 0,75 mA ao longo dos ciclos.

Essa diminuição na intensidade dos picos de oxidação pode ser atribuída a fatores como a perda de enxofre ativo devido à dissolução de polissulfetos no eletrólito (efeito *shuttle*) e à possível formação de produtos irreversíveis que não participam das reações eletroquímicas nos ciclos seguintes. A manutenção das intensidades dos picos de redução sugere que a capacidade de inserção de lítio na estrutura permanece relativamente estável, indicando boa estabilidade estrutural da matriz de carbono CMK-3.

Para a amostra de RHC, no primeiro ciclo, também foram observados quatro picos. Os picos de redução apresentaram correntes de pico de aproximadamente -1,1 mA e -0,9 mA, enquanto os picos de oxidação ocorreram em torno de 1,25 mA. A partir do segundo ciclo, notou-se uma subdivisão do pico de oxidação em 2,3 V em dois picos menores, localizados em 2,3 V e 2,4 V. Isso resultou em um total de cinco picos a partir do segundo ciclo, sendo três na região de oxidação e dois na região de redução.

Apesar dessa subdivisão, as intensidades dos outros picos permaneceram praticamente inalteradas ao longo dos ciclos para o RHC. A subdivisão do pico de oxidação pode indicar a formação de diferentes intermediários polissulfetos ou a ocorrência de reações paralelas que não foram observadas no primeiro ciclo. Essa mudança no perfil dos picos sugere uma adaptação do sistema eletroquímico após o primeiro ciclo, possivelmente devido à reestruturação da interface eletrodo/eletrólito ou à formação de uma camada passivadora.

Em suma, a análise de voltametria cíclica evidenciou que ambas as amostras, CMK-3 e RHC, participam das reações redox características das LSBs, envolvendo a formação e conversão de polissulfetos. As diferenças observadas nos perfis de picos e suas intensidades refletem as distintas propriedades estruturais e de superfície dos materiais, influenciando a distribuição do enxofre, a formação de intermediários e a eficiência das reações eletroquímicas.

Os resultados sugerem que, embora o CMK-3 possua uma estrutura ordenada e mesoporosa que favorece o confinamento do enxofre, pode ocorrer perda de enxofre ativo ao longo dos ciclos, como indicado pela diminuição dos picos de oxidação. Por outro lado, o RHC, apesar de sua estrutura menos ordenada e presença de sílica residual, apresentou manutenção das intensidades dos picos de redução e subdivisão dos picos de oxidação, sugerindo estabilidade na inserção de lítio e possíveis diferentes mecanismos de reação.

Essas informações reforçam a importância de otimizar as características dos materiais carbonáceos para melhorar o desempenho das LSBs. A compreensão detalhada dos processos eletroquímicos, bem como sua otimização, é essencial para o desenvolvimento de cátodos mais eficientes e para a mitigação de problemas como o efeito *shuttle*, a contenção dos efeitos volumétricos e a degradação ao longo dos ciclos.

6 Conclusões

Primeiramente conclui-se que o protocolo de lavagem otimizado desempenha um papel crucial na remoção eficaz da sílica residual das matrizes carbonáceas, especialmente no CMK-3. A presença de sílica na matriz de carbono afeta significativamente a infiltração de enxofre, exigindo temperaturas mais elevadas para alcançar uma infiltração eficaz. Observou-se que, para o CMK-3 com baixo teor de sílica, a temperatura ótima de infiltração do enxofre foi de 155 °C, enquanto para o CMK-3 com alto teor de sílica (CMK-3_SiO₂) e para o carbono derivado da casca de arroz (RHC), a temperatura ótima foi de 165 °C.

As análises eletroquímicas demonstraram que o CMK-3 com baixo teor de sílica apresentou um desempenho superior em comparação com o RHC. O CMK-3 exibiu uma capacidade específica média de descarga que variou de (771,4 ± 4,9) mAh/g a (583,3 ± 67,6) mAh/g após 150 ciclos a uma taxa de C/10, com uma retenção de capacidade de (75,6 ± 8,3) %. Por outro lado, o RHC, embora apresente uma capacidade inicial menor, mostrou uma estabilidade ciclável notável, mantendo uma capacidade que oscilou em torno de 500 mAh/g ao longo de todos os 150 ciclos a C/10. Essa estabilidade pode ser atribuída à presença de sílica residual na matriz, que atua como estabilizador do efeito *shuttle*.

A adição de nanofibras de Nb₂O₅ como revestimento nos eletrodos de RHC/S contribuiu para uma estabilização mais rápida da capacidade específica, reduzindo o número de ciclos necessários para atingir a estabilidade e mantendo a capacidade ao longo dos ciclos. Embora tenha havido uma leve redução na capacidade específica inicial, o benefício em termos de estabilidade ciclável foi considerável, com capacidades praticamente constantes próximas a 428 mAh/g nos 150 ciclos analisados, com oscilações máximas na capacidade, considerando ambas as duplicatas, menores que 12%.

Adicionalmente, fica claro que a otimização do volume e da distribuição do eletrólito, bem como a escolha adequada do separador com base no material utilizado, são essenciais para o desempenho das LSBs. A utilização do separador de fibra de vidro Whatman e a distribuição estratégica do eletrólito resultaram em um desempenho eletroquímico aprimorado para ambos os materiais estudados.

Em resumo, os resultados obtidos nesta tese evidenciam a importância da otimização dos parâmetros de síntese, infiltração de enxofre e montagem das células para o desenvolvimento de materiais catódicos eficientes em LSBs. O CMK-3 mostrou-se um material promissor devido à sua alta capacidade específica e boa retenção de capacidade, enquanto o RHC, mesmo sem tratamentos adicionais, demonstrou ser uma alternativa viável e de baixo custo, com extraordinária estabilidade ciclável.

7 Sugestões para Futuros Trabalhos

Para futuras pesquisas, sugere-se primeiramente explorar de forma mais aprofundada diferentes biomassas com menor teor de sílica como precursoras para materiais carbonáceos para LSBs, de modo a desenvolver matrizes com porosidade e área de superfície estratégicas para a infiltração de enxofre, de forma a obter maiores capacidades específicas sem outros tratamentos de ativação.

Outra direção promissora envolve a incorporação de materiais condutores, adicionando aditivos condutores às nanofibras de Nb_2O_5 para melhorar a condutividade elétrica dos revestimentos, o que pode aumentar a capacidade específica sem comprometer a estabilidade ciclável. A área de pesquisa também pode se beneficiar do desenvolvimento de novos revestimentos, testando diferentes óxidos metálicos ou materiais nanoestruturados que aprimorem o confinamento de polissulfetos e minimizem o efeito *shuttle* nas LSBs.

8 Referências

- ABADI, M. H. S.; DELBARI, A.; FAKOOR, Z.; BAEDI, J. “Effects of Annealing Temperature on Infrared Spectra of SiO₂ Extracted From Rice Husk”. v. 46, p. 41–46, 2015.
- ABE, Y.; TOMIOKA, M.; KABIR, M.; KUMAGAI, S. “Role of SiO_x in rice-husk-derived anodes for Li-ion batteries”. *Scientific Reports*, v. 12, n. 1, 2022.
- ALEKSANYAN, A. G.; DOLUKHANYAN, S. K. “Combustion of niobium in hydrogen and nitrogen. Synthesis of niobium hydrides and hydridonitrides”. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 26, n. 5, p. 429–433, 2001.
- ANGULAKSHMI, N.; STEPHAN, A. M. “Efficient Electrolytes for Lithium-Sulfur Batteries”. *Frontiers in Energy Research*, v. 3, n. 17, p. 1–8, 2015.
- ASLAM, M. K.; JAMIL, S.; HUSSAIN, S.; XU, M. “Effects of Catalysis and Separator Functionalization on High-Energy Lithium–Sulfur Batteries: A Complete Review”. *Energy and Environmental Materials*, v. 6, n. 3, 2023.
- ATKINS, P.; FRIEDMAN, R. “Molecular Quantum Mechanics Fourth Edition”. Oxford University Press New York, 2005.
- BAI, S.; LIU, X.; ZHU, K.; WU, S.; ZHOU, H. “Metal-organic framework-based separator for lithium-sulfur batteries”. *Nature Energy*, v. 1, n. 7, 2016.
- BALE, H. D.; SCHMIDT, P. W. “Small-Angle X-Ray-Scattering Investigation of Submicroscopic Porosity with Fractal Properties”. *Physical Review Letters*, v. 53, n. 6, 1984.
- BANWELL, C. N.; MCCASH, E. M. “Fundamentals of Molecular Spectroscopy”. 4th. ed. London: McGraw-Hill, 1994.
- BARCHASZ, C.; LEPRÊTRE, J. C.; PATOUX, S.; ALLOIN, F. “Electrochemical properties of ether-based electrolytes for lithium/sulfur rechargeable batteries”. *Electrochimica Acta*, v. 89, 2013.
- BARLOW, Z.; WEI, Z.; WANG, R. “Boosting lithium polysulfide conversion via TiO₂-supported niobium catalyst for lithium sulfur battery”. *Materials Chemistry and Physics*, v. 314, 2024.
- BARNES, H. A. “A Handbook of Elementary Rheology”. 6th. ed. Aberystwyth: [s. n.], 2000.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. “The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms”. *Journal of the American Chemical Society*, v. 73, n. 1, 1951.

- BELL, R. J.; DEAN, P.; HIBBINS-BUTLER, D. C. "Localization of normal modes in vitreous silica, germania and beryllium fluoride". *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 3, n. 10, 1970.
- BENÍTEZ, A.; AMARO-GAHETE, J.; CHIEN, Y. C.; CABALLERO, Á.; MORALES, J.; BRANDELL, D. "Recent advances in lithium-sulfur batteries using biomass-derived carbons as sulfur host". [S. l.: s. n.]
- BERNATH, P. F. "Spectra of Atoms and Molecules". 2nd. ed. Oxford: Oxford University Press, 2005.
- BEVINGTON, P. R.; ROBINSON, D. K. "Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences". 3rd. ed. New York: McGraw-Hill Education, 2003.
- BRAGG, W. L.; THOMSON, J. J. "The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal". *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 17, 1913.
- BROWN, P. J.; FOX, A. G.; MASLEN, E. N.; O'KEEFE, M. A.; WILLIS, B. T. M. "Intensity of diffracted intensities". In: *International Tables for Crystallography*. [S. l.: s. n.].
- BRUCE, P. G.; FREUNBERGER, S. A.; HARDWICK, L. J.; TARASCON, J.-M. "Li-O₂ and Li-S Batteries with High Energy Storage". *Nature Materials*, v. 11, 2011.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers". *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, n. 2, 1938.
- CANÇADO, L. G.; JORIO, A.; FERREIRA, E. H. M.; STAVALE, F.; ACHETE, C. A.; CAPAZ, R. B.; MOUTINHO, M. V. O.; LOMBARDO, A.; KULMALA, T. S.; FERRARI, A. C. "Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies". *Nano Letters*, v. 11, n. 8, 2011.
- CANÇADO, L. G.; PIMENTA, M. A.; NEVES, B. R. A.; DANTAS, M. S. S.; JORIO, A. "Influence of the atomic structure on the Raman spectra of graphite edges". *Physical Review Letters*, v. 93, n. 24, 2004.
- CANÇADO, L. G.; TAKAI, K.; ENOKI, T.; ENDO, M.; KIM, Y. A.; MIZUSAKI, H.; JORIO, A.; COELHO, L. N.; MAGALHÃES-PANIAGO, R.; PIMENTA, M. A. "General equation for the determination of the crystallite size la of nanographite by Raman spectroscopy". *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 16, 2006.
- CAO, Z.; GUO, J.; CHEN, S.; ZHANG, Z.; SHI, Z.; YIN, Y.; YANG, M.; WANG, X.; YANG, S. "In situsynthesis of an ultrafine heterostructural Nb₂O₅-NbC polysulfide promotor for high-performance Li-S batteries". *Journal of Materials Chemistry A*, v. 9, n. 38, 2021.

CASTILLO, J.; COCA-CLEMENTE, J. A.; RIKARTE, J.; SÁENZ DE BURUAGA, A.; SANTIAGO, A.; LI, C. “Recent progress on lithium anode protection for lithium-sulfur batteries: Review and perspective”. [S. l.: s. n.]

CELGARD LLC. “Celgard Products Data Sheets: Celgard® 2400 Monolayer Microporous Membrane”. 2021.

CHALMERS, J. M.; GRIFFITHS, P. R. “Attenuated Total Reflection Spectroscopy”. In: *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. Chichester: John Wiley & Sons, 2002. v. 2.

CHEN, H.; WANG, J.; ZHAO, Y.; ZENG, Q.; ZHOU, G.; JIN, M. “Three-dimensionally ordered macro/mesoporous Nb₂O₅/Nb₄N₅ heterostructure as sulfur host for high-performance lithium/sulfur batteries”. *Nanomaterials*, v. 11, n. 6, 2021 a.

CHEN, R.; CONGRESS, S. S. C.; CAI, G.; DUAN, W.; LIU, S. “Sustainable utilization of biomass waste-rice husk ash as a new solidified material of soil in geotechnical engineering: A review”. [S. l.: s. n.]

CHEN, T.; ZHANG, Z.; CHENG, B.; CHEN, R.; HU, Y.; MA, L.; ZHU, G.; LIU, J.; JIN, Z. “Self-Templated Formation of Interlaced Carbon Nanotubes Threaded Hollow Co₃S₄ Nanoboxes for High-Rate and Heat-Resistant Lithium-Sulfur Batteries”. *Journal of the American Chemical Society*, v. 139, n. 36, 2017 a.

CHEN, X.; GUO, R.; LIU, Q.; YUE, W. “Improved lithium storage performance of sulfur loaded by CMK-3 with a tailored hierarchical pore structure”. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 25, n. 10–11, 2021 c.

CHEN, Y.; ZOU, K.; DAI, X.; BAI, H.; ZHANG, S.; ZHOU, T.; LI, C.; LIU, Y.; PANG, W. K.; GUO, Z. “Polysulfide Filter and Dendrite Inhibitor: Highly Graphitized Wood Framework Inhibits Polysulfide Shuttle and Lithium Dendrites in Li–S Batteries”. *Advanced Functional Materials*, v. 31, n. 31, 2021 d.

CHEN, Z. H.; DU, X. L.; HE, J. B.; LI, F.; WANG, Y.; LI, Y. L.; LI, B.; XIN, S. “Porous coconut shell carbon offering high retention and deep lithiation of sulfur for lithium-sulfur batteries”. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 9, n. 39, 2017 b.

CHENG, F.; LIANG, J.; TAO, Z.; CHEN, J. “Functional materials for rechargeable batteries”. *Advanced Materials*, v. 23, n. 15, 2011.

CHENG, M.; YUAN, Y.; JING, H.; HU, J.; LIU, Q.; WEI, T.; WANG, R.; LI, W.; LIU, B. “Eco-friendly synthesis of chemically cross-linked chitosan/cellulose nanocrystal/CMK-3 aerogel based shape-stable phase change material with enhanced energy conversion and storage”. *Carbohydrate Polymers*, v. 324, 2024.

CHOI, H.; ZHAO, X.; KIM, D. S.; AHN, H. J.; KIM, K. W.; CHO, K. K.; AHN, J. H. "A mesoporous carbon-sulfur composite as cathode material for high rate lithium sulfur batteries". *Materials Research Bulletin*, v. 58, 2014.

CHOI, S.; WANG, G. "Advanced Lithium-Ion Batteries for Practical Applications: Technology, Development, and Future Perspectives". [S. l.: s. n.]

CHUNG, S. H.; MANTHIRAM, A. "High-performance Li-S batteries with an ultra-lightweight MWCNT-coated separator". *Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 5, n. 11, 2014.

COETZEE, A.; BROWN, M. E.; EVE, D. J.; STRYDOM, C. A. "Kinetics of the thermal dehydrations and decompositions of some mixed metal oxalates". *Journal of Thermal Analysis*, v. 41, n. 2–3, 1994.

CRAIEVICH, A.; DE DUJOVNY, E. P. "Submicroscopic voids in glassy carbon". *Journal of Materials Science*, v. 8, n. 8, 1973.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. "Elements of X-ray diffraction, 3rd edition". Prentice Hall, 2001.

CYTIVA. "WhatmanTM Grade GF/D Glass Microfiber Filters". [s. l.], 2024.

DAHN, J. R.; ZHENG, T.; LIU, Y.; XUE, J. S. "Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials". *Science*, v. 270, n. 5236, 1995.

DAULAY, A.; ANDRIAYANI; MARPONGAHTUN; GEA, S. "Synthesis and application of silicon nanoparticles prepared from rice husk for lithium-ion batteries". *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, v. 6, 2022.

DEITZEL, J. M.; KLEINMEYER, J.; HARRIS, D.; BECK TAN, N. C. "The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles". *Polymer*, v. 42, n. 1, 2001.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. "Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica". *Química Nova*, v. 24, n. 6, 2001.

DENG, N.; KANG, W.; LIU, Y.; JU, J.; WU, D.; LI, L.; HASSAN, B. S.; CHENG, B. "A review on separators for lithium-sulfur battery: Progress and prospects". [S. l.: s. n.]

DENNISON, J. R.; DOYLE, T. E. "An embedded ring approach to the vibrational dynamics of low-dimensional amorphous solids with applications to graphitic carbon materials". *Carbon*, v. 35, n. 10–11, 1997.

DEWA, K.; ONO, K.; MATSUKAWA, Y.; TAKAHASHI, K.; SAITO, Y.; MATSUSHITA, Y.; AOKI, H.; ERA, K.; AOKI, T.; YAMAGUCHI, T. "Determining the structure of carbon black using Raman spectroscopy and X-ray diffraction". *Carbon*, v. 114, 2017.

- DI DONATO, G.; ATES, T.; ADENUSI, H.; VARZI, A.; NAVARRA, M. A.; PASSERINI, S. "Electrolyte Measures to Prevent Polysulfide Shuttle in Lithium-Sulfur Batteries". [S. l.: s. n.]
- DING, Y. L.; KOPOLD, P.; HAHN, K.; VAN AKEN, P. A.; MAIER, J.; YU, Y. "Facile Solid-State Growth of 3D Well-Interconnected Nitrogen-Rich Carbon Nanotube-Graphene Hybrid Architectures for Lithium-Sulfur Batteries". *Advanced Functional Materials*, v. 26, n. 7, 2016.
- DOLLIMORE, D.; GRIFFITHS, D. L. "Differential thermal analysis study of various oxalates in oxygen and nitrogen". *Journal of Thermal Analysis*, v. 2, n. 3, 1970.
- DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. "Intercalation compounds of graphite". *Advances in Physics*, v. 30, n. 2, 1981.
- DUNN, B.; KAMATH, H.; TARASCON, J. M. "Electrical energy storage for the grid: A battery of choices". [S. l.: s. n.]
- EGERTON, R. F. "Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM." 2nd. ed. [S. l.: s. n.].
- EID, M. M. "Characterization of Nanoparticles by FTIR and FTIR-Microscopy". In: *Handbook of Consumer Nanoproducts*. [S. l.: s. n.].
- ELAZARI, R.; SALITRA, G.; GARSUCH, A.; PANCHENKO, A.; AURBACH, D. "Sulfur-impregnated activated carbon fiber cloth as a binder-free cathode for rechargeable Li-S batteries". *Advanced Materials*, v. 23, n. 47, 2011.
- EVERS, S.; NAZAR, L. F. "New approaches for high energy density lithium-sulfur battery cathodes". *Accounts of Chemical Research*, v. 46, n. 5, 2013.
- FABER, K.; BADACZEWSKI, F.; OSCHATZ, M.; MONDIN, G.; NICKEL, W.; KASKEL, S.; SMARSLY, B. M. "In-depth investigation of the carbon microstructure of silicon carbide-derived carbons by wide-angle X-ray scattering". *Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 29, 2014 a.
- FABER, K.; BADACZEWSKI, F.; RUL, W.; SMARSLY, B. M. "Investigation of the microstructure of disordered, non-graphitic carbons by an advanced analysis method for wide-angle X-ray scattering". *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, v. 640, n. 15, 2014 b.
- FADEEVA, V. P.; TIKHOVA, V. D.; NIKULICHEVA, O. N. "Elemental analysis of organic compounds with the use of automated CHNS analyzers". *Journal of Analytical Chemistry*, v. 63, n. 11, 2008.
- FANG, R.; CHEN, K.; YIN, L.; SUN, Z.; LI, F.; CHENG, H. M. "The Regulating Role of Carbon Nanotubes and Graphene in Lithium-Ion and Lithium-Sulfur Batteries". [S. l.: s. n.]

FERNANDES, I. J.; CALHEIRO, D.; SÁNCHEZ, F. A. L.; CAMACHO, A. L. D.; DE CAMPOS ROCHA, T. L. A.; MORAES, C. A. M.; DE SOUSA, V. C. “Characterization of silica produced from rice husk ash: Comparison of purification and processing methods”. In: 2017, Materials Research. [S. l.: s. n.]

FERRARI, A. C. “Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects”. *Solid State Communications*, v. 143, n. 1–2, 2007.

FERRARI, A.; ROBERTSON, J. “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon”. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 61, n. 20, 2000.

FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. “Introductory Raman Spectroscopy: Second Edition”. [S. l.: s. n.].

GALEENER, F. L.; BARRIO, R. A.; MARTINEZ, E.; ELLIOTT, R. J. “Vibrational decoupling of rings in amorphous solids”. *Physical Review Letters*, v. 53, n. 25, 1984.

GAO, Z.; ZHANG, Y.; SONG, N.; LI, X. “Biomass-derived renewable carbon materials for electrochemical energy storage”. [S. l.: s. n.]

GATES-RECTOR, S.; BLANTON, T. “The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database”. *Powder Diffraction*, v. 34, n. 4, 2019.

GE, S.; JIA, H.; ZHAO, H.; ZHENG, Z.; ZHANG, L. “First observation of visible light photocatalytic activity of carbon modified Nb₂O₅ nanostructures”. *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, n. 15, 2010.

GICHA, B. B.; TUFA, L. T.; NWAJI, N.; HU, X.; LEE, J. “Advances in All-Solid-State Lithium–Sulfur Batteries for Commercialization”. *Nano-Micro Letters*, v. 16, n. 1, p. 172, 2024.

GIERSZAL, K. P.; KIM, T. W.; RYOO, R.; JARONIEC, M. “Adsorption and structural properties of ordered mesoporous carbons synthesized by using various carbon precursors and ordered siliceous P6mm and Ia3d mesostructures as templates”. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 49, 2005.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; MICHAEL, J. R.; RITCHIE, N. W. M.; SCOTT, J. H. J.; JOY, D. C. “Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis”. [S. l.: s. n.].

GOODENOUGH, J. B.; PARK, K. S. “The Li-ion rechargeable battery: A perspective”. [S. l.: s. n.]

GOODHEW, P. J.; HUMPHREYS, J.; HUMPHREYS, J. “Electron Microscopy and Analysis”. [S. l.: s. n.].

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. "Adsorption, Surface Area and Porosity". 2nd. ed. London: Academic Press, 1982.

GRIFFITHS, P. R.; DE HASETH, J. A. "Fourier Transform Infrared Spectrometry". 2nd. ed. [S. l.: s. n.].

GUI, Y.; CHEN, P.; LIU, D.; FAN, Y.; ZHOU, J.; ZHAO, J.; LIU, H.; GUO, X.; LIU, W.; CHENG, Y. "TiO₂ nanotube/RGO modified separator as an effective polysulfide-barrier for high electrochemical performance Li-S batteries". *Journal of Alloys and Compounds*, v. 895, 2022.

GUO, J.; XU, Y.; WANG, C. "Sulfur-impregnated disordered carbon nanotubes cathode for lithium-sulfur batteries". *Nano Letters*, v. 11, n. 10, 2011.

GUO, Y.; CHEN, X.; LIU, W.; WANG, X.; FENG, Y.; LI, Y.; MA, L.; DI, B.; TIAN, Y. "Preparation of Rice Husk-Based C/SiO₂ Composites and Their Performance as Anode Materials in Lithium Ion Batteries". *Journal of Electronic Materials*, v. 49, n. 2, p. 1081–1089, 2020.

HÄRMAS, R.; PALM, R.; KURIG, H.; PUUSEPP, L.; PFAFF, T.; ROMANN, T.; ARUVÄLI, J.; TALLO, I.; THOMBERG, T.; JÄNES, A.; LUST, E. "Carbide-Derived Carbons: WAXS and Raman Spectra for Detailed Structural Analysis". *C*, v. 7, n. 1, 2021.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. "Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science". 2nd. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 1999.

HE, Z.; ZHANG, G.; CHEN, Y.; XIE, Y.; ZHU, T.; GUO, H.; CHEN, Y. "The effect of activation methods on the electrochemical performance of ordered mesoporous carbon for supercapacitor applications". *Journal of Materials Science*, v. 52, n. 5, 2017.

HÖHNE, G. W. H.; HEMMINGER, W. F.; FLAMMERSHEIM, H.-J. "Differential Scanning Calorimetry". Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003.

HOLLAS, J. M. "Modern Spectroscopy". 4th. ed. New York: John Wiley & Sons, 2004.

HOSSAIN, N.; GÜNES, O.; ZHANG, C.; KOUGHIA, C.; LI, Y.; WEN, S. J.; WONG, R.; KASAP, S.; YANG, Q. "Structural and physical properties of NbO₂ and Nb₂O₅ thin films prepared by magnetron sputtering". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 30, n. 10, 2019.

HOU, J.; TU, X.; WU, X.; SHEN, M.; WANG, X.; WANG, C.; CAO, C.; PANG, H.; WANG, G. "Remarkable cycling durability of lithium-sulfur batteries with interconnected mesoporous hollow carbon nanospheres as high sulfur content host". *Chemical Engineering Journal*, v. 401, 2020.

HUANG, J. Q.; ZHANG, Q.; WEI, F. “Multi-functional separator/interlayer system for high-stable lithium-sulfur batteries: Progress and prospects”. [S. l.: s. n.]

HUANG, S. S.; TUNG, M. T.; HUYNH, C. D.; HWANG, B. J.; BIEKER, P. M.; FANG, C. C.; WU, N. L. “Engineering Rice Husk into a High-Performance Electrode Material through an Ecofriendly Process and Assessing Its Application for Lithium-Ion Sulfur Batteries”. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 7, n. 8, 2019 a.

HUANG, X.; WANG, Z.; KNIBBE, R.; LUO, B.; AHAD, S. A.; SUN, D.; WANG, L. “Cyclic Voltammetry in Lithium–Sulfur Batteries—Challenges and Opportunities”. [S. l.: s. n.]

INAGAKI, M.; KANG, F. “Materials Science and Engineering of Carbon: Fundamentals”. 2nd. ed. [S. l.: Elsevier, 2014.

JAYAPRAKASH, N.; SHEN, J.; MOGANTY, S. S.; CORONA, A.; ARCHER, L. A. “Porous hollow carbon@sulfur composites for high-power lithium-sulfur batteries”. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 50, n. 26, 2011.

JENKINS, R. “Quantitative X-Ray Spectrometry”. [S. l.: s. n.].

JENKINS, R.; SNYDER, R. L. “Introduction to X-ray Powder Diffractometry”. [S. l.: s. n.].

JI, X.; EVERS, S.; BLACK, R.; NAZAR, L. F. “Stabilizing lithium-sulphur cathodes using polysulphide reservoirs”. *Nature Communications*, v. 2, n. 1, 2011.

JI, X.; LEE, K. T.; NAZAR, L. F. “A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries”. *Nature Materials*, v. 8, n. 6, 2009.

JI, X.; NAZAR, L. F. “Advances in Li-S batteries”. *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, n. 44, 2010.

JIANG, Y.; YANG, R.; LIU, Z.; FAN, C.; YANG, R.; DONG, X.; JIANG, B.; YAN, Y. “Homogenous conduction: Stable multifunctional gel polymer electrolyte for lithium-sulfur batteries”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 680, 2024.

JIN, C. et al. “Sustainable, inexpensive, naturally multi-functionalized biomass carbon for both Li metal anode and sulfur cathode”. *Energy Storage Materials*, v. 15, 2018.

JIN, Y.; DENG, N.; LI, Y.; WANG, H.; ZHANG, M.; KANG, W.; CHENG, B. “Advanced preparation and application of bimetallic materials in lithium-sulfur batteries: A review”. [S. l.: s. n.]

JU, Y.; TANG, J. A.; ZHU, K.; MENG, Y.; WANG, C.; CHEN, G.; WEI, Y.; GAO, Y. "SiO_x/C composite from rice husks as an anode material for lithium-ion batteries". *Electrochimica Acta*, v. 191, 2016.

JUÁREZ, J. M.; GÓMEZ COSTA, M. B.; ANUNZIATA, O. A. "Synthesis and characterization of Pt-CMK-3 hybrid nanocomposite for hydrogen storage". *International Journal of Energy Research*, v. 39, n. 1, 2015.

JUN, S.; JOO, S. H.; RYOO, R.; KRUK, M.; JARONIEC, M.; LIU, Z.; OHSUNA, T.; TERASAKI, O. "Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure". *Journal of the American Chemical Society*, v. 122, n. 43, 2000.

JUNG, D. S.; RYOU, M. H.; SUNG, Y. J.; PARK, S. Bin; CHOI, J. W. "Recycling rice husks for high-capacity lithium battery anodes". *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 110, n. 30, 2013.

KAMISAN, A. I.; TUNKU KUDIN, T. I.; KAMISAN, A. S.; CHE OMAR, A. F.; MOHAMAD TAIB, M. F.; HASSAN, O. H.; ALI, A. M. M.; YAHYA, M. Z. A. "Recent advances on graphene-based materials as cathode materials in lithium-sulfur batteries". [S. l.: s. n.]

KANG, J. H.; KANG, J. K.; KANG, J.; CARON, A.; KIM, S.; JUNG, Y. "Mesoporous Carbon-dispersed Carbon Nanotube Film Electrode Incorporated with Sulfur for Long-Life Li-S Batteries". *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v. 40, n. 5, 2019.

KIM, A.; OH, S. H.; ADHIKARI, A.; SATHE, B. R.; KUMAR, S.; PATEL, R. "Recent advances in modified commercial separators for lithium-sulfur batteries". [S. l.: s. n.]

KIM, D. W.; KIM, S. Y.; YANG, K. S. "Synthesis of freestanding binder- And additive-free carbon nanofiber with graphene-wrapped Nb₂O₅ composite anode for lithium-ion batteries". *Nanotechnology*, v. 33, n. 1, 2022.

KIM, H. J.; CHOI, J. H.; CHOI, J. W. "Rice husk-originating silicon-graphite composites for advanced lithium ion battery anodes". *Nano Convergence*, v. 4, n. 1, 2017.

KIM, M.; KANG, S. H.; MANUEL, J.; ZHAO, X.; CHO, K. K.; AHN, J. H. "Investigation into the role of silica in lithium polysulfide adsorption for lithium sulfur battery". *Materials Research Bulletin*, v. 69, 2015.

KLUG, H.; ALEXANDER, L. "X-ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Edition". [S. l.: s. n.]

KORTÜM, G. "Reflectance Spectroscopy". Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1969.

KROTZ, L. (OEA P. S.; GIAZZI, G. (OEA P. M. “Application Note 42197: Characterization of Compost by the Thermo Scientific FLASH 2000 Elemental Analyzer”. Milan, Italy: [s. n.], 2014.

KUBELKA, P. “New contributions to the optics of intensely light-scattering materials.” *Journal of the Optical Society of America*, v. 38, n. 5, 1948.

KUBELKA, P.; MUNK, F. “Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche”. *Zeitschrift für technische Physik*, v. 12, 1931.

KUMAGAI, N.; KOISHIKAWA, Y.; KOMABA, S.; KOSHIBA, N. “Thermodynamics and Kinetics of Lithium Intercalation into Nb₂O₅ Electrodes for a 2V Rechargeable Lithium Battery”. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 146, n. 9, 1999.

KUVEKE, R. E. H.; BARWISE, L.; VAN INGEN, Y.; VASHISTH, K.; ROBERTS, N.; CHITNIS, S. S.; DUTTON, J. L.; MARTIN, C. D.; MELEN, R. L. “An International Study Evaluating Elemental Analysis”. *ACS Central Science*, v. 8, n. 7, 2022.

LARKIN, P. J. “Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation”. [S. l.: s. n.].

LECKIE, T. J.; ROBERTSON, S. D.; BRIGHTMAN, E. “Recent advances in in situ / operando characterization of lithium–sulfur batteries”. *Energy Advances*, v. 3, n. 10, p. 2479–2502, 2024.

LEITE DOS SANTOS, A.; ALMEIDA DIAS, J.; TIAGO DOS SANTOS TAVARES, G.; ROMITO DE MENDONÇA, V.; GIRALDI, T. R. “Niobium pentoxide as an adsorbent for methylene blue removal: Synthesis, characterization and thermal stability”. *Materials Chemistry and Physics*, v. 301, 2023.

LEWIS, I. R.; EDWARDS, H. “Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line”. [S. l.: s. n.].

LI, C.; LIU, R.; XIAO, Y.; CAO, F.; ZHANG, H. “Recent progress of separators in lithium-sulfur batteries”. [S. l.: s. n.]

LI, F.; ZHOU, G.; PEI, S.; LI, L.; WANG, D. W.; WANG, S.; HUANG, K.; YIN, L. C.; CHENG, H. M. “A graphene-pure-sulfur sandwich structure for ultrafast, long-life lithium-sulfur batteries”. *Advanced Materials*, v. 26, n. 4, 2014 a.

LI, H.; ZHU, Y.; DONG, S.; SHEN, L.; CHEN, Z.; ZHANG, X.; YU, G. “Self-Assembled Nb₂O₅ Nanosheets for High Energy-High Power Sodium Ion Capacitors”. *Chemistry of Materials*, v. 28, n. 16, 2016.

LI, J.; GAO, L.; PAN, F.; GONG, C.; SUN, L.; GAO, H.; ZHANG, J.; ZHAO, Y.; WANG, G.; LIU, H. “Engineering Strategies for Suppressing the Shuttle Effect in Lithium–Sulfur Batteries”. [S. l.: s. n.]

- LI, J.; QIN, F.; ZHANG, L.; ZHANG, K.; LI, Q.; LAI, Y.; ZHANG, Z.; FANG, J. "Mesoporous carbon from biomass: One-pot synthesis and application for Li-S batteries". *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, n. 34, 2014 b.
- LI, J. T.; WU, J. H.; ZHANG, T.; HUANG, L. "Preparation of biochar from different biomasses and their application in the Li-S battery". *Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Physico - Chimica Sinica*, v. 33, n. 5, 2017.
- LI, Q.; LIU, Y.; WANG, Y.; CHEN, Y.; GUO, X.; WU, Z.; ZHONG, B. "Review of the application of biomass-derived porous carbon in lithium-sulfur batteries". [S. l.: s. n.]
- LI, Q.; ZHOU, C.; JI, Z.; HAN, B.; FENG, L.; WU, J. "High-performance lithium/sulfur batteries by decorating CMK-3/S cathodes with DNA". *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3, n. 14, 2015 a.
- LI, W.; YAO, H.; YAN, K.; ZHENG, G.; LIANG, Z.; CHIANG, Y. M.; CUI, Y. "The synergetic effect of lithium polysulfide and lithium nitrate to prevent lithium dendrite growth". *Nature Communications*, v. 6, 2015 b.
- LI, Z.; HUANG, Y.; YUAN, L.; HAO, Z.; HUANG, Y. "Status and prospects in sulfur-carbon composites as cathode materials for rechargeable lithium-sulfur batteries". [S. l.: s. n.]
- LIANG, C.; DUDNEY, N. J.; HOWE, J. Y. "Hierarchically structured sulfur/carbon nanocomposite material for high-energy lithium battery". *Chemistry of Materials*, v. 21, n. 19, 2009.
- LIM, E.; KIM, H.; JO, C.; CHUN, J.; KU, K.; KIM, S.; LEE, H. I.; NAM, I. S.; YOON, S.; KANG, K.; LEE, J. "Advanced hybrid supercapacitor based on a mesoporous niobium pentoxide/carbon as high-performance anode". *ACS Nano*, v. 8, n. 9, 2014.
- LIN, Z.; LIANG, C. "Lithium-sulfur batteries: From liquid to solid cells". [S. l.: s. n.]
- LIU, H.; KAYA, H.; LIN, Y. T.; OGRINC, A.; KIM, S. H. "Vibrational spectroscopy analysis of silica and silicate glass networks". *Journal of the American Ceramic Society*, v. 105, n. 4, 2022.
- LIU, J.; WANG, C.; LIU, B.; KE, X.; LIU, L.; SHI, Z.; ZHANG, H.; GUO, Z. "Rational synthesis of MnO₂@CMK/S composite as cathode materials for lithium-sulfur batteries". *Materials Letters*, v. 195, 2017.
- LONG, D. A. "Raman Spectroscopy". London: McGraw-Hill, 1977.
- LONG, D. A. "The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules. 2002". [S. l.: s. n.]. v. 8.

- LORENTZ, H. A. "The theory of electrons and its applications to the phenomena of light and radiant heat". 2nd. ed. Leipzig: B.G. Teubner, 1916.
- LOWELL, S.; SHIELDS, J. E.; THOMAS, M. A.; THOMMES, M. "Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density". Dordrecht: Springer Netherlands, 2004. v. 16.
- LU, L.; HAN, X.; LI, J.; HUA, J.; OUYANG, M. "A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles". [S. l.: s. n.]
- LUDWIG REIMER. "Scanning Electron Microscope-Physics of Image Formation and Microanalysis". [S. l.: s. n.]. v. 45.
- LUNA-LAMA, F.; CABALLERO, A.; MORALES, J. "Synergistic effect between PPy:PSS copolymers and biomass-derived activated carbons: a simple strategy for designing sustainable high-performance Li-S batteries†". Sustainable Energy and Fuels, v. 6, n. 6, 2022.
- LUO, D. et al. "Revealing the Rapid Electrocatalytic Behavior of Ultrafine Amorphous Defective Nb₂O_{5-x} Nanocluster toward Superior Li-S Performance". ACS nano, v. 14, n. 4, 2020.
- LUO, H. et al. "A sensitized Nb₂O₅ photoanode for hydrogen production in a dye-sensitized photoelectrosynthesis cell". Chemistry of Materials, v. 25, n. 2, 2013.
- LV, Z. C.; WANG, P. F.; WANG, J. C.; TIAN, S. H.; YI, T. F. "Key challenges, recent advances and future perspectives of rechargeable lithium-sulfur batteries". [S. l.: s. n.]
- MAI, T. T.; VU, D. L.; HUYNH, D. C.; WU, N. L.; LE, A. T. "Cost-effective porous carbon materials synthesized by carbonizing rice husk and K₂CO₃ activation and their application for lithium-sulfur batteries". Journal of Science: Advanced Materials and Devices, v. 4, n. 2, 2019.
- MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. "How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra". [S. l.: s. n.]
- MANTHIRAM, A.; CHUNG, S. H.; ZU, C. "Lithium-sulfur batteries: Progress and prospects". Advanced Materials, v. 27, n. 12, 2015.
- MANTHIRAM, A.; FU, Y.; CHUNG, S.-H.; ZU, C.; SU, Y.-S. "Rechargeable Lithium–Sulfur Batteries". Chemical Reviews, v. 114, n. 23, p. 11751–11787, 2014.
- MANTHIRAM, A.; FU, Y.; SU, Y. S. "Challenges and prospects of lithium-sulfur batteries". Accounts of Chemical Research, v. 46, n. 5, 2013.

MANTHIRAM, A.; YU, X.; WANG, S. “Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes”. [S. l.: s. n.]

MARKOVSKA, I. G.; LYUBCHEV, L. A. “A study on the thermal destruction of rice husk in air and nitrogen atmosphere”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 89, n. 3, 2007.

MASIAS, A.; MARCICKI, J.; PAXTON, W. A. “Opportunities and Challenges of Lithium Ion Batteries in Automotive Applications”. [S. l.: s. n.]

MATTHEWS, M. J.; PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; ENDO, M. “Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials”. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 59, n. 10, 1999.

MCCUSKER, L. B.; VON DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUËR, D.; SCARDI, P. “Rietveld refinement guidelines”. *Journal of Applied Crystallography*, v. 32, n. 1, 1999.

MCKEE, M. G.; WILKES, G. L.; COLBY, R. H.; LONG, T. E. “Correlations of Solution Rheology with Electrospun Fiber Formation of Linear and Branched Polyesters”. *Macromolecules*, v. 37, n. 5, 2004.

MEZGER, T. G. “The Rheology Handbook: For users of rotational and oscillatory rheometers”. 3rd. ed. Hanover: Vincentz Network, 2011.

MIKHAYLIK, Y. V.; AKRIDGE, J. R. “Polysulfide Shuttle Study in the Li/S Battery System”. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 151, n. 11, 2004.

MILLER, J.; MILLER, J. C. “Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry”. 6th. ed. London: Pearson Education (Prentice Hall), 2010.

MOMMA, K.; IZUMI, F. “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”. *Journal of Applied Crystallography*, v. 44, n. 6, 2011.

MORI, R. “Separator Materials for Lithium Sulfur Battery—A Review”. [S. l.: s. n.]

MORRISON, S. R. “Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes”. [S. l.: s. n.].

NAGAO, M.; SUZUKI, K.; IMADE, Y.; TATEISHI, M.; WATANABE, R.; YOKOI, T.; HIRAYAMA, M.; TATSUMI, T.; KANNO, R. “All-solid-state lithium–sulfur batteries with three-dimensional mesoporous electrode structures”. *Journal of Power Sources*, v. 330, 2016.

NAIR, S.; GAO, J.; YAO, Q.; DUIT, M. H. G.; OTTO, C.; MUGELE, F. “Algorithm-improved high-speed and non-invasive confocal Raman imaging of 2D materials”. *National Science Review*, v. 7, n. 3, 2020.

- NAKAMOTO, K. “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry”. [S. l.: s. n.].
- NEWBURY, D. E.; RITCHIE, N. W. M. “Performing elemental microanalysis with high accuracy and high precision by scanning electron microscopy/silicon drift detector energy-dispersive X-ray spectrometry (SEM/SDD-EDS)”. [S. l.: s. n.].
- NITTA, N.; WU, F.; LEE, J. T.; YUSHIN, G. “Li-ion battery materials: Present and future”. [S. l.: s. n.].
- OLIVETTI, E. A.; CEDER, G.; GAUSTAD, G. G.; FU, X. “Lithium-Ion Battery Supply Chain Considerations: Analysis of Potential Bottlenecks in Critical Metals”. [S. l.: s. n.].
- ORLANDO, A.; FRANCESCHINI, F.; MUSCAS, C.; PIDKOVA, S.; BARTOLI, M.; ROVERE, M.; TAGLIAFERRO, A. “A comprehensive review on Raman spectroscopy applications”. [S. l.: s. n.].
- ORLOFF, J.; UTLAUT, M.; SWANSON, L. “High Resolution Focused Ion Beams: FIB and its Applications”. [S. l.: s. n.].
- PACKWOOD, R. H.; BROWN, J. D. “A Gaussian expression to describe $\phi(\rho z)$ curves for quantitative electron probe microanalysis”. *X-Ray Spectrometry*, v. 10, n. 3, 1981.
- PAN, H.; CHENG, Z.; ZHOU, Z.; XIE, S.; ZHANG, W.; HAN, N.; GUO, W.; FRANSÄER, J.; LUO, J.; CABOT, A.; WÜBBENHORST, M. “Boosting Lean Electrolyte Lithium–Sulfur Battery Performance with Transition Metals: A Comprehensive Review”. [S. l.: s. n.].
- PANG, Q.; LIANG, X.; KWOK, C. Y.; NAZAR, L. F. “Advances in lithium-sulfur batteries based on multifunctional cathodes and electrolytes”. [S. l.: s. n.].
- PANKOVE, J. I. “Optical process in semiconductors”. Dover Publications, Inc., v. 119, n. 5, 1975.
- PARR®. “Parr Instrument Company: Hydrothermal Synthesis”. [s. l.], 2024.
- PAULIS, M.; MARTÍN, M.; SORIA, D. B.; DÍAZ, A.; ODRIOZOLA, J. A.; MONTES, M. “Preparation and characterization of niobium oxide for the catalytic aldol condensation of acetone”. *Applied Catalysis A: General*, v. 180, n. 1–2, p. 411–420, 1999.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. “Introduction to Spectroscopy”. 5th. ed. Boston: Cengage Learning, 2014.

PELLA, E.; COLOMBO, B. "Improved Instrumental Determination of Oxygen in Organic Compounds by Pyrolysis-Gas Chromatography". *Analytical Chemistry*, v. 44, n. 9, 1972.

PELLA, E.; COLOMBO, B. "Study of carbon, hydrogen and nitrogen determination by combustion-gas chromatography". *Mikrochimica Acta*, v. 61, n. 5, 1973.

PELLA, E.; COLOMBO, B. "Simultaneous C-H-N and S microdetermination by combustion and gas chromatography". *Mikrochimica Acta*, v. 69, n. 3–4, 1978.

PENG, H. J.; HUANG, J. Q.; CHENG, X. B.; ZHANG, Q. "Review on High-Loading and High-Energy Lithium–Sulfur Batteries". [S. l.: s. n.]

PENG, H. J.; HUANG, J. Q.; ZHANG, Q. "A review of flexible lithium-sulfur and analogous alkali metal-chalcogen rechargeable batteries". [S. l.: s. n.]

PENG, H. J.; HUANG, J. Q.; ZHAO, M. Q.; ZHANG, Q.; CHENG, X. B.; LIU, X. Y.; QIAN, W. Z.; WEI, F. "Nanoarchitected graphene/CNT@porous carbon with extraordinary electrical conductivity and interconnected micro/mesopores for lithium-sulfur batteries". *Advanced Functional Materials*, v. 24, n. 19, 2014.

PENG, Z.; KONG, L. X. "A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites". *Polymer Degradation and Stability*, v. 92, n. 6, 2007.

PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; CANÇADO, L. G.; JORIO, A.; SAITO, R. "Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy". [S. l.: s. n.]

PRADO, A. C. F.; MALAFATTI, J. O. D.; OLIVEIRA, J. A.; RIBEIRO, C.; JOYA, M. R.; LUZ, A. P.; PARIS, E. C. "Preparation and application of Nb₂O₅ nanofibers in CO₂ photoconversion". *Nanomaterials*, v. 11, n. 12, 2021.

PRADO, A. G. S.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O.; COSTA, L. L. "Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation". *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 82, n. 3–4, p. 219–224, 2008.

PUNDIR, A.; SIL, A. "Orange peel derived hierarchical porous carbon/sulfur composite cathode material for Li–S battery". *Biomass and Bioenergy*, v. 180, 2024.

QI, S.; ZUO, R.; LIU, Y.; WANG, Y. "Synthesis and photocatalytic activity of electrospun niobium oxide nanofibers". *Materials Research Bulletin*, v. 48, n. 3, p. 1213–1217, 2013.

R. A. YOUNG. "The Rietveld Method, IUCr Monograph N.5, Oxford University Press". *Internacional Union of Crystallography*, n. 5, 1981.

- RAMAKRISHNA, S.; FUJIHARA, K.; TEO, W. E.; YONG, T.; MA, Z.; RAMASESHAN, R. "Electrospun nanofibers: Solving global issues". *Materials Today*, v. 9, n. 3, 2006.
- RAMAKRISHNA, S.; LE VIET, A.; REDDY, M. V.; JOSE, R.; CHOWDARI, B. V. R. "Nanostructured Nb₂O₅ polymorphs by electrospinning for rechargeable lithium batteries". *Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 1, 2010.
- REZL, V. "Limitations of reaction frontal gas chromatography in organic elemental analysis". *Mikrochimica Acta*, v. 78, n. 1–2, 1982.
- REZL, V.; JANÁK, J. "Elemental Analysis by Gas Chromatography". *Journal of Chromatography*, v. 81, p. 233–260, 1973.
- RIANJANU, A.; MARPAUNG, K. D. P.; MELATI, E. K. A.; AFLAHA, R.; WIBOWO, Y. G.; MAHENDRA, I. P.; YULIANTO, N.; WIDAKDO, J.; TRIYANA, K.; WASISTO, H. S.; TAHER, T. "Integrated adsorption and photocatalytic removal of methylene blue dye from aqueous solution by hierarchical Nb₂O₅@PAN/PVDF/ANO composite nanofibers". *Nano Materials Science*, v. 6, n. 1, 2024.
- ROBERTSON, J. "Amorphous carbon". *Advances in Physics*, v. 35, n. 4, 1986.
- ROGGENBUCK, J.; KOCH, G.; TIEMANN, M. "Synthesis of mesoporous magnesium oxide by CMK-3 carbon structure replication". *Chemistry of Materials*, v. 18, n. 17, 2006.
- ROSENMAN, A.; MARKEVICH, E.; SALITRA, G.; AURBACH, D.; GARSUCH, A.; CHESNEAU, F. F. "Review on Li-Sulfur Battery Systems: An Integral Perspective". [S. l.: s. n.]
- ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G.; SING, K. "Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications". 2nd. ed. London: Elsevier, 2014.
- RULAND, W. "The separation of coherent and incoherent Compton X-ray scattering". *British Journal of Applied Physics*, v. 15, n. 11, 1964.
- RULAND, W. "Fourier transform methods for random-layer line profiles". *Acta Crystallographica*, v. 22, n. 5, 1967.
- RULAND, W. "Small-angle scattering of two-phase systems: determination and significance of systematic deviations from Porod's law". *Journal of Applied Crystallography*, v. 4, n. 1, 1971.
- RULAND, W.; SMARSLY, B. "X-ray scattering of non-graphitic carbon: An improved method of evaluation". *Journal of Applied Crystallography*, v. 35, n. 5, 2002.

RUWER, T. C. L. “Synthesis and Characterization of Nb₂O₅ Nanostructures”. In: KOPP ALVES, A. (org.). *Technological Applications of Nanomaterials*. Cham: Springer International Publishing, 2022. p. 153–164.

RYBARCZYK, M. K.; PENG, H. J.; TANG, C.; LIEDER, M.; ZHANG, Q.; TITIRICI, M. M. “Porous carbon derived from rice husks as sustainable bioresources: Insights into the role of micro-/mesoporous hierarchy in hosting active species for lithium-sulphur batteries”. *Green Chemistry*, v. 18, n. 19, 2016.

RYOO, R.; JOO, S. H.; KRUK, M.; JARONIEC, M. “Ordered mesoporous carbons”. *Advanced Materials*, v. 13, n. 9, 2001.

RZHEVSKII, A. “Basic Aspects of Experimental Design in Raman Microscopy”. *Spectroscopy*, v. 31, n. 11, p. 40–45, 2016.

SADEZKY, A.; MUCKENHUBER, H.; GROTHE, H.; NIESSNER, R.; PÖSCHL, U. “Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information”. *Carbon*, v. 43, n. 8, 2005.

SALZER, F. “Physicochemical measuring methods for end-point determination in organic elemental microanalysis”. *Microchemical Journal*, v. 16, n. 1, 1971.

SALZER, R.; SIESLER, H. W. “Infrared and Raman Spectroscopic Imaging”. [S. l.: s. n.].

SCHRADER, B. “Infrared and Raman Spectroscopy”. [S. l.]: Wiley, 1995.

SEH, Z. W.; SUN, Y.; ZHANG, Q.; CUI, Y. “Designing high-energy lithium-sulfur batteries”. [S. l.: s. n.]

SHELBY, J. E. “Introduction to Glass Science and Technology”. [S. l.: s. n.].

SHEN, Y.; ZHAO, P.; SHAO, Q. “Porous silica and carbon derived materials from rice husk pyrolysis char”. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 188, p. 46–76, 2014.

SHENOY, S. L.; BATES, W. D.; FRISCH, H. L.; WNEK, G. E. “Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: Good solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit”. *Polymer*, v. 46, n. 10, 2005.

SHUKER, R.; GAMMON, R. W. “Raman-scattering selection-rule breaking and the density of states in amorphous materials”. *Physical Review Letters*, v. 25, n. 4, 1970.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. “Spectrometric Identification of Organic Compounds”. 7th. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.

SING, K. “The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials”. In: 2001, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. [S. l.: s. n.]

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. “Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity”. Pure and Applied Chemistry, v. 57, n. 4, 1985.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. “Principles of Instrumental Analysis Seventh Edition”. [S. l.: s. n.].

SMITH, B. C. “Fundamentals of fourier transform infrared spectroscopy”. 2nd. ed. [S. l.: s. n.].

SMITH, E.; DENT, G. “Modern raman spectroscopy: A practical approach”. [S. l.: s. n.].

SOCRATES, G. “Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts”. [S. l.: s. n.].

SONG, H.; ZUO, C.; XU, X.; WAN, Y.; WANG, L.; ZHOU, D.; CHEN, Z. “A thin TiO₂ NTs/GO hybrid membrane applied as an interlayer for lithium-sulfur batteries”. RSC Advances, v. 8, n. 1, 2018.

SONG, J.; XU, T.; GORDIN, M. L.; ZHU, P.; LV, D.; JIANG, Y. B.; CHEN, Y.; DUAN, Y.; WANG, D. “Nitrogen-doped Mesoporous carbon promoted chemical adsorption of sulfur and fabrication of high-Areal-capacity sulfur cathode with exceptional cycling stability for lithium-sulfur batteries”. Advanced Functional Materials, v. 24, n. 9, 2014.

STUART, B. H. “Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications”. [S. l.: s. n.].

STUDENT. “The Probable Error of a Mean”. Biometrika, v. 6, n. 1, p. 1, 1908.

SU, Y. S.; MANTHIRAM, A. “Lithium-sulphur batteries with a microporous carbon paper as a bifunctional interlayer”. Nature Communications, v. 3, 2012.

SUGIE, S.; MAEDA, H. “Conversion of rice husks into carbonaceous materials with porous structures via hydrothermal process”. Environmental Science and Pollution Research, v. 31, n. 33, p. 45711–45717, 2024.

SULLIVAN, J. F.; GROB, R. L. “Elemental microanalysis of organic and organometallic compounds using pyrolysis-gas chromatography”. Journal of Chromatography A, v. 268, n. C, 1983.

SUN, L.; LI, M.; JIANG, Y.; KONG, W.; JIANG, K.; WANG, J.; FAN, S. “Sulfur nanocrystals confined in carbon nanotube network as a binder-free

electrode for high-performance lithium sulfur batteries”. *Nano Letters*, v. 14, n. 7, 2014.

SUN, Y. Z.; HUANG, J. Q.; ZHAO, C. Z.; ZHANG, Q. “A review of solid electrolytes for safe lithium-sulfur batteries”. [S. l.: s. n.]

SUN, Y.; ZHANG, Y.; BOYCE, A.; FARAJI NIRI, M. “Editorial: Lithium-ion batteries: manufacturing, modelling and advanced experimental techniques”. *Frontiers in Energy Research*, v. 12, 2024.

SUO, L.; HU, Y. S.; LI, H.; ARMAND, M.; CHEN, L. “A new class of Solvent-in-Salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries”. *Nature Communications*, v. 4, 2013.

SZCZĘŚNIAK, B.; CHOMA, J.; JARONIEC, M. “Recent advances in mechanochemical synthesis of mesoporous metal oxides”. [S. l.: s. n.]

TAO, Y.; WEI, Y.; LIU, Y.; WANG, J.; QIAO, W.; LING, L.; LONG, D. “Kinetically-enhanced polysulfide redox reactions by Nb₂O₅ nanocrystals for high-rate lithium-sulfur battery”. *Energy and Environmental Science*, v. 9, n. 10, 2016.

TAUC, J. “Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si”. *Materials Research Bulletin*, v. 3, n. 1, 1968.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. “Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium”. *physica status solidi (b)*, v. 15, n. 2, 1966.

TENCÉ-GIRAULT, S.; LEBRETON, S.; BUNAU, O.; DANG, P.; BARGAIN, F. “Simultaneous SAXS-WAXS experiments on semi-crystalline polymers: Example of PA11 and its brill transition”. *Crystals*, v. 9, n. 5, 2019.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)”. *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9–10, 2015.

TUINSTRAL, F.; KOENIG, J. L. “Raman Spectrum of Graphite”. *The Journal of Chemical Physics*, v. 53, n. 3, p. 1126–1130, 1970.

TUNG, M. T.; LUONG, V. D.; TRANG, P. M.; TUYEN, L. Van; THUY, H. T. B.; WU, N. L. “Activated carbon with hierarchical porosity derived from biomass for lithium sulfur batteries”. *Vietnam Journal of Chemistry*, v. 57, n. 2, 2019.

UMEDA, J.; KONDOH, K.; MICHIURA, Y. “Process parameters optimization in preparing high-purity amorphous silica originated from rice husks”. In: 2007, *Materials Transactions*. [S. l.: s. n.]

VISWANATHAMURTHI, P.; BHATTARAI, N.; KIM, H. Y.; LEE, D. R.; KIM, S. R.; MORRIS, M. A. "Preparation and morphology of niobium oxide fibres by electrospinning". *Chemical Physics Letters*, v. 374, n. 1–2, p. 79–84, 2003.

VU, D. L.; SEO, J. S.; LEE, H. Y.; LEE, J. W. "Activated carbon with hierarchical micro-mesoporous structure obtained from rice husk and its application for lithium-sulfur batteries". *RSC Advances*, v. 7, n. 7, 2017.

VYAZOVKIN, S.; BURNHAM, A. K.; CRIADO, J. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; POPESCU, C.; SBIRRAZZUOLI, N. "ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data". [S. l.: s. n.]

WANG, D. W.; ZENG, Q.; ZHOU, G.; YIN, L.; LI, F.; CHENG, H. M.; GENTLE, I. R.; LU, G. Q. M. "Carbon-sulfur composites for Li-S batteries: Status and prospects". *Journal of Materials Chemistry A*, v. 1, n. 33, 2013 a.

WANG, F.; HAN, Y.; FENG, X.; XU, R.; LI, A.; WANG, T.; DENG, M.; TONG, C.; LI, J.; WEI, Z. "Mesoporous Carbon-Based Materials for Enhancing the Performance of Lithium-Sulfur Batteries". [S. l.: s. n.]

WANG, H.; YANG, Y.; LIANG, Y.; ROBINSON, J. T.; LI, Y.; JACKSON, A.; CUI, Y.; DAI, H. "Graphene-wrapped sulfur particles as a rechargeable lithium-sulfur battery cathode material with high capacity and cycling stability". *Nano Letters*, v. 11, n. 7, 2011 a.

WANG, J. et al. "Suppressing the Shuttle Effect and Dendrite Growth in Lithium-Sulfur Batteries". *ACS Nano*, v. 14, n. 8, 2020 a.

WANG, J.; CAO, Y.; WANG, Z.; ZHAO, Y.; HE, C.; ZHAO, F.; HAN, C.; YU, S. "Superior and safer lithium sulfur batteries realized by robust polysulfides-retarding dam with high flame retardance". *Journal of Energy Chemistry*, v. 89, 2024.

WANG, J.; CHEN, L.; ZHAO, B.; LIANG, C.; WANG, H.; ZHANG, Y. "Porous Nb₂O₅ Formed by Anodic Oxidation as the Sulfur Host for Enhanced Performance Lithium-Sulfur Batteries". *Nanomaterials*, v. 13, n. 4, 2023 b.

WANG, J.; CHEW, S. Y.; ZHAO, Z. W.; ASHRAF, S.; WEXLER, D.; CHEN, J.; NG, S. H.; CHOU, S. L.; LIU, H. K. "Sulfur-mesoporous carbon composites in conjunction with a novel ionic liquid electrolyte for lithium rechargeable batteries". *Carbon*, v. 46, n. 2, 2008.

WANG, J.; KASKEL, S. "KOH activation of carbon-based materials for energy storage". [S. l.: s. n.]

WANG, J.; LI, G.; LUO, D.; ZHANG, Y.; ZHAO, Y.; ZHOU, G.; SHUI, L.; WANG, X.; CHEN, Z. "Engineering the Conductive Network of Metal Oxide-

- Based Sulfur Cathode toward Efficient and Longevous Lithium–Sulfur Batteries”. *Advanced Energy Materials*, v. 10, n. 41, 2020 b.
- WANG, J.; NIE, P.; DING, B.; DONG, S.; HAO, X.; DOU, H.; ZHANG, X. “Biomass derived carbon for energy storage devices”. [S. l.: s. n.]
- WANG, J.; YANG, J.; XIE, J.; XU, N. “A novel conductive polymer-sulfur composite cathode material for rechargeable lithium batteries”. *Advanced Materials*, v. 14, n. 13–14, 2002.
- WANG, L.; LI, Y.; HAN, P. “Electrospinning preparation of g-C₃N₄/Nb₂O₅ nanofibers heterojunction for enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants in water”. *Scientific Reports*, v. 11, n. 1, 2021.
- WANG, M.; XIA, X.; ZHONG, Y.; WU, J.; XU, R.; YAO, Z.; WANG, D.; TANG, W.; WANG, X.; TU, J. “Porous Carbon Hosts for Lithium–Sulfur Batteries”. [S. l.: s. n.]
- WANG, M.; ZHANG, H.; ZHANG, Y.; LI, J.; ZHANG, F.; HU, W. “A modified hierarchical porous carbon for lithium/sulfur batteries with improved capacity and cycling stability”. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 17, n. 8, 2013 b.
- WANG, Q.; MAO, B.; STOLIAROV, S. I.; SUN, J. “A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies”. [S. l.: s. n.]
- WANG, R.; WU, R.; YAN, X.; LIU, D.; GUO, P.; LI, W.; PAN, H. “Implanting Single Zn Atoms Coupled with Metallic Co Nanoparticles into Porous Carbon Nanosheets Grafted with Carbon Nanotubes for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries”. *Advanced Functional Materials*, v. 32, n. 20, 2022.
- WANG, W.; MARTIN, J. C.; ZHANG, N.; MA, C.; HAN, A.; SUN, L. “Harvesting silica nanoparticles from rice husks”. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 13, n. 12, 2011 b.
- WANG, Z.; GU, H.; HU, Y.; YANG, K.; HU, M.; ZHOU, D.; GUAN, J. “Synthesis, growth mechanism and optical properties of (K,Na)NbO₃ nanostructures”. *CrystEngComm*, v. 12, n. 10, 2010.
- WARREN, B. E. “X-ray Diffraction”. New York, USA: Dover Publications, 1969.
- WATT, I. M. “The Principles and Practice of Electron Microscopy”. [S. l.: s. n.]
- WEBER, A. Z.; MENCH, M. M.; MEYERS, J. P.; ROSS, P. N.; GOSTICK, J. T.; LIU, Q. “Redox flow batteries: A review”. [S. l.: s. n.]
- WEI, Z.; REN, Y.; SOKOLOWSKI, J.; ZHU, X.; WU, G. “Mechanistic understanding of the role separators playing in advanced lithium-sulfur batteries”. [S. l.: s. n.]

WENDLANDT, W. W. "Thermal methods of analysis". 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, 1974.

WILD, M.; O'NEILL, L.; ZHANG, T.; PURKAYASTHA, R.; MINTON, G.; MARINESCU, M.; OFFER, G. J. "Lithium sulfur batteries, a mechanistic review". [S. l.: s. n.]

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. "Transmission electron microscopy: A textbook for materials science". [S. l.: s. n.].

WU, Q.; YANG, L.; WANG, X.; HU, Z. "From Carbon-Based Nanotubes to Nanocages for Advanced Energy Conversion and Storage". *Accounts of Chemical Research*, v. 50, n. 2, 2017.

WU, X.; SONG, K.; ZHANG, X.; HU, N.; LI, L.; LI, W.; ZHANG, L.; ZHANG, H. "Safety issues in lithium ion batteries: Materials and cell design". [S. l.: s. n.]

WULANDARI, R.; SWASONO, Y. A.; ICHSAN, M. Z. N.; RIFATHIN, A. "Thermal Behavior and Kinetic of Degradation of PVA and PVA/CS/AL Blend". *Saintekno : Jurnal Sains dan Teknologi*, v. 21, n. 1, 2023.

XIANG, Y.; LU, L.; ZHANG, Y.; ERSEK, G.; PORTALE, G.; LI, W.; ZHANG, W.; KOTTAPALLI, A. G. P.; PEI, Y. "Insights into the aspect ratio effects of ordered mesoporous carbon on the electrochemical performance of sulfur cathode in lithium-sulfur batteries". *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 665, 2024.

XIN, W.; SONG, Y. "Mesoporous carbons: recent advances in synthesis and typical applications". [S. l.: s. n.]

YANG, Y.; ZHENG, G.; CUI, Y. "Nanostructured sulfur cathodes". *Chemical Society Reviews*, v. 42, n. 7, 2013.

YIN, Y. X.; XIN, S.; GUO, Y. G.; WAN, L. J. "Lithium-sulfur batteries: Electrochemistry, materials, and prospects". [S. l.: s. n.]

YOON, S. H.; LIM, S.; SONG, Y.; OTA, Y.; QIAO, W.; TANAKA, A.; MOCHIDA, I. "KOH activation of carbon nanofibers". *Carbon*, v. 42, n. 8–9, 2004.

YU, M.; LI, R.; WU, M.; SHI, G. "Graphene materials for lithium-sulfur batteries". [S. l.: s. n.]

YU, X.; CHEN, W.; CAI, J.; LU, X.; SUN, Z. "Oxygen vacancy-rich MnO nanoflakes/N-doped carbon nanotubes modified separator enabling chemisorption and catalytic conversion of polysulfides for Li-S batteries". *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 610, 2022.

YUAN, H.; LIU, T.; LIU, Y.; NAI, J.; WANG, Y.; ZHANG, W.; TAO, X. "A review of biomass materials for advanced lithium-sulfur batteries". [S. l.: s. n.]

- YUAN, Z.; PENG, H. J.; HUANG, J. Q.; LIU, X. Y.; WANG, D. W.; CHENG, X. B.; ZHANG, Q. "Hierarchical free-standing carbon-nanotube paper electrodes with ultrahigh sulfur-loading for lithium-sulfur batteries". *Advanced Functional Materials*, v. 24, n. 39, 2014.
- ZHANG, B.; QIN, X.; LI, G. R.; GAO, X. P. "Enhancement of long stability of sulfur cathode by encapsulating sulfur into micropores of carbon spheres". *Energy and Environmental Science*, v. 3, n. 10, 2010 a.
- ZHANG, C. (John); KIM, S. J.; GHIDIU, M.; ZHAO, M. Q.; BARSOUM, M. W.; NICOLOSI, V.; GOGOTSI, Y. "Layered Orthorhombic Nb₂O₅@Nb₄C₃T_x and TiO₂@Ti₃C₂T_x Hierarchical Composites for High Performance Li-ion Batteries". *Advanced Functional Materials*, v. 26, n. 23, 2016.
- ZHANG, H.; ZHAO, X.; DING, X.; LEI, H.; CHEN, X.; AN, D.; LI, Y.; WANG, Z. "A study on the consecutive preparation of d-xylose and pure superfine silica from rice husk". *Bioresource Technology*, v. 101, n. 4, 2010 b.
- ZHANG, J.; XIANG, J.; DONG, Z.; LIU, Y.; WU, Y.; XU, C.; DU, G. "Biomass derived activated carbon with 3D connected architecture for rechargeable lithium - Sulfur batteries". *Electrochimica Acta*, v. 116, 2014.
- ZHANG, S. S. "A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries". [S. l.: s. n.]
- ZHANG, S. S. "Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions". [S. l.]: Elsevier, 2013.
- ZHANG, Z.; KONG, L. L.; LIU, S.; LI, G. R.; GAO, X. P. "A High-Efficiency Sulfur/Carbon Composite Based on 3D Graphene Nanosheet@Carbon Nanotube Matrix as Cathode for Lithium–Sulfur Battery". *Advanced Energy Materials*, v. 7, n. 11, 2017.
- ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores". *Science*, v. 279, n. 5350, 1998.
- ZHAO, M. Q.; LIU, X. F.; ZHANG, Q.; TIAN, G. L.; HUANG, J. Q.; ZHU, W.; WEI, F. "Graphene/single-walled carbon nanotube hybrids: One-step catalytic growth and applications for high-rate Li-S batteries". *ACS Nano*, v. 6, n. 12, 2012.
- ZHAO, T.; XIAO, P.; NIE, S.; LUO, M.; ZOU, M.; CHEN, Y. "Recent progress of metal-organic frameworks based high performance batteries separators: A review". [S. l.: s. n.]

ZHENG, G.; LEE, S. W.; LIANG, Z.; LEE, H. W.; YAN, K.; YAO, H.; WANG, H.; LI, W.; CHU, S.; CUI, Y. “Interconnected hollow carbon nanospheres for stable lithium metal anodes”. *Nature Nanotechnology*, v. 9, n. 8, 2014.

ZHOU, D.; SHANMUKARAJ, D.; TKACHEVA, A.; ARMAND, M.; WANG, G. “Polymer Electrolytes for Lithium-Based Batteries: Advances and Prospects”. [S. l.: s. n.]

ZHOU, J.; LI, S.; JI, X.; SUN, W.; YANG, Y. “Designing vapor silica-supported sulfur cathode for long-life lithium–sulfur battery”. *Chemical Engineering Journal*, v. 382, 2020.

ZHOU, L.; DANILOV, D. L.; EICHEL, R. A.; NOTTEN, P. H. L. “Host Materials Anchoring Polysulfides in Li–S Batteries Reviewed”. [S. l.: s. n.]

ZHOU, W.; WANG, Z. L. “Scanning microscopy for nanotechnology: Techniques and applications”. [S. l.: s. n.].

ZHU, J.; YANILMAZ, M.; FU, K.; CHEN, C.; LU, Y.; GE, Y.; KIM, D.; ZHANG, X. “Understanding glass fiber membrane used as a novel separator for lithium-sulfur batteries”. *Journal of Membrane Science*, v. 504, 2016.